

3/5/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009844145 **Image available**

WPI Acc No: 1994-124001/ 199415

XRAM Acc No: C94-057184

XRPX Acc No: N94-097360

Superconductor e.g. for nuclear fusion reactor - includes oxide layers
contg. strontium, calcium copper, lead and barium

Patent Assignee: TORAY IND INC (TORA)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 6072714	A	19940315	JP 9368520	A	19930326	199415 B

Priority Applications (No Type Date): JP 92178514 A 19920706

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 6072714	A		26	C01G-003/00	

Abstract (Basic): JP 6072714 A

Superconductor consists of oxide layers of formula (I) and (II)
and/or (III) (Si1-h Bah) i CaOj (III).

(SraCa1-a)bCuOc (I), (Pb1-d Cud)e (Caf Scr-f)Og (II), (SraCa1)bCuOc
(I) (Pb1 dCud)d(Ca, Sr1-f) Og (II) (Sr1-g Bag)bCUO (III) in = (O 1.0,
b- 0.8 1.1, 1.6 c = 2.2, 0 d= 0.6, 0.9 e = -1.1, S=O 0.9 g 1.8 2.3, h =
0 0.2 i = 0.9 1.1, and j = 2.8 3.1) Also claimed is a preparation of a
superconductor, by making oxide layers of formula (I) and formula (II)
and/or formula (III) by piling method.

Alternative superconductor claimed is consists of oxide layers of
formula (I) as a repeating unit and oxide layers of formula (II) and/or
formula (III) intervening between the repeating units.

USE/ADVANTAGE - The superconductor can be used in nuclear fusion
reactors, accelerators, magnetic separators, NMR instruments, magnetic
coils, transformers, rectifiers, Josephson devices, SQUID devices, and
magnetic shields. The structure of the carrier-supplying layers is
simple and Co compound oxide superconductors can be produced
reproducibly.

Dwg.1/2

Title Terms: SUPERCONDUCTING; NUCLEAR; FUSE; REACTOR; OXIDE; LAYER; CONTAIN
; STRONTIUM; CALCIUM; COPPER; LEAD; BARIUM

Derwent Class: L03; S01; S03; U14; V04; X12

International Patent Class (Main): C01G-003/00

International Patent Class (Additional): C01G-001/00; C01G-021/00;

H01B-012/06

File Segment: CPI; EPI

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-072714

(43)Date of publication of application : 15.03.1994

(51)Int.Cl.

C01G 3/00

C01G 1/00

C01G 21/00

H01B 12/06

(21)Application number : 05-068520

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 26.03.1993

(72)Inventor : NISHINA MASAOKI
NOBUMASA HITOSHI
SHIMIZU KAZUHARU

(30)Priority

Priority number : 04178514 Priority date : 06.07.1992 Priority country : JP

(54) SUPERCONDUCTOR AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a multiple copper oxide superconductor having a simple structure of the carrier supplying layers with satisfactory reproducibility.

CONSTITUTION: This superconductor consists of layers of an oxide represented by a formula $(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{BCuO}_\gamma$ (where $0 \leq a \leq 1.0$, $0.8 \leq \beta \leq 1.1$ and $1.6 \leq \gamma \leq 2.2$) and layers of an oxide represented by the formula $(\text{Pb}_{1-d}\text{Cu}_d)\theta(\text{Ca}_\lambda\text{Sr}_{1-\lambda})\text{O}\epsilon$ (where $0 \leq d \leq 0.6$, $0.9 \leq \theta \leq 1.1$, $0 \leq \lambda \leq 0.9$ and $1.8 \leq \epsilon \leq 2.3$) and/or an oxide represented by a formula $(\text{Sr}_{1-\xi}\text{Ba}_\xi)\kappa\text{CuO}_\eta$ (where $0 \leq \xi \leq 0.2$, $0.9 \leq \kappa \leq 1.1$ and $2.8 \leq \eta \leq 4.1$ in layers and it is produced by a piling-up method.

特開平6-72714

(43) 公開日 平成6年(1994)3月15日

(51) Int. Cl.⁵ 識別記号 F I
 C01G 3/00 ZAA
 1/00 S
 21/00 ZAA
 H01B 12/06 ZAA 8936-5G

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全26頁)

(21) 出願番号 特願平5-68520
 (22) 出願日 平成5年(1993)3月26日
 (31) 優先権主張番号 特願平4-178514
 (32) 優先日 平4(1992)7月6日
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

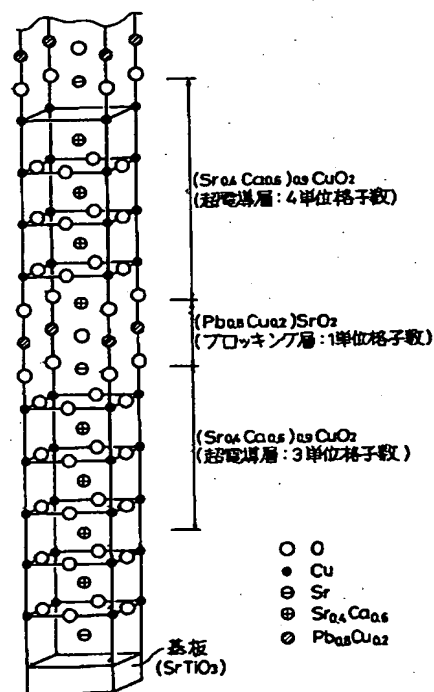
(71) 出願人 000003159
 東レ株式会社
 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
 (72) 発明者 仁科 正明
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
 (72) 発明者 信正 均
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
 (72) 発明者 清水 一治
 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東レ株式会社愛媛工場内
 (74) 代理人 弁理士 長門 侃二

(54) 【発明の名称】 超電導体およびその製造方法

(57) 【要約】

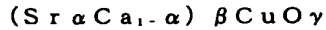
【目的】 キャリア供給層の構造が単純であり、再現性よく製造することができる銅複合酸化物超電導体を提供する。

【構成】 この超電導体は、次式： $(\text{Sr}_\alpha \text{Ca}_{1-\alpha}) \beta \text{CuO}_\gamma$ (ただし、 $0 \leq \alpha \leq 1.0$ 、 $0.8 \leq \beta \leq 1.1$ 、 $1.6 \leq \gamma \leq 2.2$) で表される酸化物の層と、次式： $(\text{Pb}_{1-\delta} \text{Cu}_\delta) \theta (\text{Ca}_\lambda \text{Sr}_{1-\lambda}) \text{O}_\varepsilon$ または／および次式： $(\text{Sr}_{1-\xi} \text{Ba}_\xi) \kappa \text{CuO}_\eta$ (ただし、 $0 \leq \delta \leq 0.6$ 、 $0.9 \leq \theta \leq 1.1$ 、 $0 \leq \lambda \leq 0.9$ 、 $1.8 \leq \varepsilon \leq 2.3$ 、 $0 \leq \xi \leq 0.2$ 、 $0.9 \leq \kappa \leq 1.1$ 、 $2.8 \leq \eta \leq 3.1$) で表される酸化物の層のものが層状をなしており、積み上げ法を用いて製造される。また、この超電導体は、次式： $(\text{Sr}_\alpha \text{Ca}_{1-\alpha}) \beta \text{CuO}_\eta$ (ただし、 $0 \leq \alpha \leq 1.0$ 、 $0.8 \leq \beta \leq 1.1$ 、 $1.6 \leq \gamma \leq 2.2$) で表される酸化物の層と、次式： $(\text{Bi}_{1-\nu} \text{Pb}_\nu)_{1-\delta} \text{Cu}_\delta \theta (\text{Ca}_\lambda \text{Sr}_{1-\lambda}) \text{O}_\varepsilon$ (ただし、 $0 \leq \nu \leq 0.5$ 、 $0.2 \leq \delta \leq 0.6$ 、 $0.9 \leq \theta \leq 1.1$ 、 $0 \leq \lambda \leq 0.5$ 、 $0.8 \leq \varepsilon \leq 2.3$) の酸化物の層のものが層状をなしており、積み上げ法を用いて製造される。

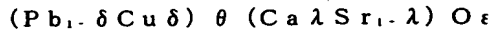


【特許請求の範囲】

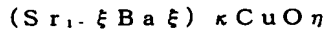
【請求項1】 次式：



で表される酸化物の層と、次式：

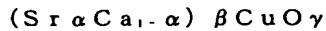


で表される酸化物の層または／および次式：

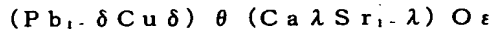


で表される酸化物の層とが層状をなしていることを特徴とする超電導体。（ただし、 $0 \leq \alpha \leq 1.0$ 、 $0.8 \leq \beta \leq 1.1$ 、 $1.6 \leq \gamma \leq 2.2$ 、 $0 \leq \delta \leq 0.6$ 、 $0.9 \leq \theta \leq 1.1$ 、 $0 \leq \lambda \leq 0.9$ 、 $1.8 \leq \varepsilon \leq 2.3$ 、 $0 \leq \xi \leq 0.2$ 、 $0.9 \leq \kappa \leq 1.1$ 、 $2.8 \leq \eta \leq 3.1$ ）

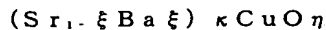
【請求項2】 次式：



で表される酸化物の層と、次式：

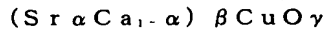


で表される酸化物の層または／および次式：

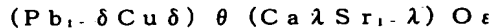


で表される酸化物の層とを積み上げ法を用いて積層することを特徴とする、超電導体の製造方法。（ただし、 $0 \leq \alpha \leq 1.0$ 、 $0.8 \leq \beta \leq 1.1$ 、 $1.6 \leq \gamma \leq 2.2$ 、 $0 \leq \delta \leq 0.6$ 、 $0.9 \leq \theta \leq 1.1$ 、 $0 \leq \lambda \leq 0.9$ 、 $1.8 \leq \varepsilon \leq 2.3$ 、 $0 \leq \xi \leq 0.2$ 、 $0.9 \leq \kappa \leq 1.1$ 、 $2.8 \leq \eta \leq 3.1$ ）

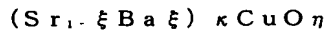
【請求項3】 次式：



で表される酸化物の層を繰返し単位とし、この繰返し単位の間に、次式：

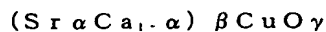


で表される酸化物の層または／および次式：

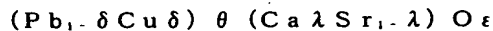


で表される酸化物の層が介在していることを特徴とする超電導体。（ただし、 $0 \leq \alpha \leq 1.0$ 、 $0.8 \leq \beta \leq 1.1$ 、 $1.6 \leq \gamma \leq 2.2$ 、 $0 \leq \delta \leq 0.6$ 、 $0.9 \leq \theta \leq 1.1$ 、 $0 \leq \lambda \leq 0.9$ 、 $1.8 \leq \varepsilon \leq 2.3$ 、 $0 \leq \xi \leq 0.2$ 、 $0.9 \leq \kappa \leq 1.1$ 、 $2.8 \leq \eta \leq 3.1$ ）

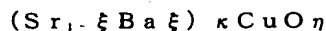
【請求項4】 積み上げ法を用いて、次式：



で表される酸化物の層を形成する操作と、この層の上に、積み上げ法を用いて、次式：

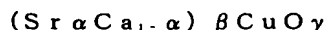


で表される酸化物の層または／および次式：

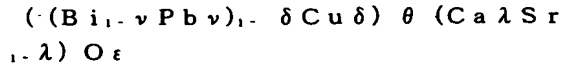


で表される酸化物の層を形成する操作とを周期的に反復して行うことを特徴とする、超電導体の製造方法。（ただし、 $0 \leq \alpha \leq 1.0$ 、 $0.8 \leq \beta \leq 1.1$ 、 $1.6 \leq \gamma \leq 2.2$ 、 $0 \leq \delta \leq 0.6$ 、 $0.9 \leq \theta \leq 1.1$ 、 $0 \leq \lambda \leq 0.9$ 、 $1.8 \leq \varepsilon \leq 2.3$ 、 $0 \leq \xi \leq 0.2$ 、 $0.9 \leq \kappa \leq 1.1$ 、 $2.8 \leq \eta \leq 3.1$ ）

【請求項5】 次式：

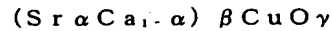


で表される酸化物の層と、次式：

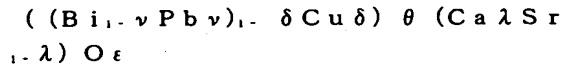


で表される酸化物の層とが層状をなしていることを特徴とする超電導体。（ただし、 $0 \leq \alpha \leq 1.0$ 、 $0.8 \leq \beta \leq 1.1$ 、 $1.6 \leq \gamma \leq 2.2$ 、 $0 \leq \nu \leq 0.5$ 、 $0.2 \leq \delta \leq 0.6$ 、 $0.9 \leq \theta \leq 1.1$ 、 $0 \leq \lambda \leq 0.9$ 、 $1.8 \leq \varepsilon \leq 2.3$ ）

【請求項6】 積み上げ法を用いて、次式：

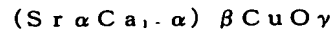


で表される酸化物の層を形成し、ついで、この層の上に、積み上げ法を用いて、次式：

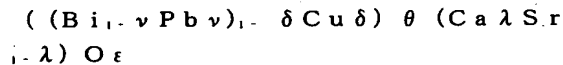


で表される酸化物の層を形成することを特徴とする、超電導体の製造方法。（ただし、 $0 \leq \alpha \leq 1.0$ 、 $0.8 \leq \beta \leq 1.1$ 、 $1.6 \leq \gamma \leq 2.2$ 、 $0 \leq \nu \leq 0.5$ 、 $0.2 \leq \delta \leq 0.6$ 、 $0.9 \leq \theta \leq 1.1$ 、 $0 \leq \lambda \leq 0.9$ 、 $1.8 \leq \varepsilon \leq 2.3$ ）

【請求項7】 次式：

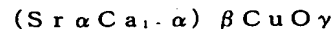


で表される酸化物の層を繰返し単位とし、この繰返し単位の間に、次式：

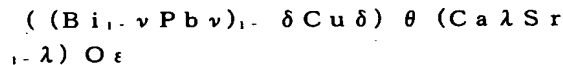


で表される酸化物の層が介在していることを特徴とする超電導体。（ただし、 $0 \leq \alpha \leq 1.0$ 、 $0.8 \leq \beta \leq 1.1$ 、 $1.6 \leq \gamma \leq 2.2$ 、 $0 \leq \nu \leq 0.5$ 、 $0.2 \leq \delta \leq 0.6$ 、 $0.9 \leq \theta \leq 1.1$ 、 $0 \leq \lambda \leq 0.9$ 、 $1.8 \leq \varepsilon \leq 2.3$ ）

【請求項8】 積み上げ法を用いて、次式：



で表される酸化物の層を形成する操作と、この層の上に、積み上げ法を用いて、次式：



で表される酸化物の層を形成する操作とを周期的に反復して行うことを特徴とする、超電導体の製造方法。（ただし、 $0 \leq \alpha \leq 1.0$ 、 $0.8 \leq \beta \leq 1.1$ 、 $1.6 \leq \gamma \leq 2.2$ 、 $0 \leq \nu \leq 0.5$ 、 $0.2 \leq \delta \leq 0.6$ 、 $0.9 \leq \theta \leq 1.1$ 、 $0 \leq \lambda \leq 0.9$ 、 $1.8 \leq \varepsilon \leq 2.3$ ）

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、核融合炉、電磁流体発電機、加速器、回転電気機器（電動機、発電機等）、磁気分離機、磁気浮上列車、核磁気共鳴測定装置、磁気推進船、電子線露光装置、各種実験装置等のマグネットコイル用材料として適し、また、送電線、電気エネルギー貯蔵器、変圧器、整流器、調相器等の電力損失が問題になる用途に適し、さらに、ジョセフソン素子、SQUID素子、超電導トランジスタなどの素子として適し、さらにまた、赤外線探知材料、磁気遮蔽材料等の機能材料として適した超電導体に関する。

【0002】

【従来の技術】一連の銅複合酸化物超電導体は、"Zeitschrift für Physik B-condensed Matter" vol. 83, 1991, 第7～17頁に記載のように、超電導電流が流れるCu-O₂面と、このCu-O₂面の間に介在してCu-O₂面の-2価の電荷を中和するメディエーティング層と、これらCu-O₂面とメディエーティング層をサンドウィッチ状に挟み込むブロッキング層からなる層状構造体であり、このCu-O₂面の数によって、1層系、2層系、3層系に分類される。

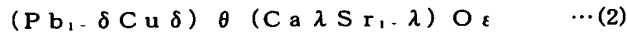
【0003】例えば、1層系のものとしては、(La, Sr)₂CuO₄、Bi₂Sr₂CuO₆、(Nd, Ce)₂CuO₄などがあり、2層系のものには、(La, Sr)₂CaCu₂O₈、YBa₂Cu₃O₇、Bi₂Sr₂CaCu₂O₈、Pb₂Sr₂(Ca, Y)Cu₃O₈などがあり、また、3層系のものには(Bi, Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀、Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O₁₀などがある。

【0004】ところで、上記した一連の銅複合酸化物超電導体は、その結晶内にドーパされる電荷担体の量、とくにCu-O₂面1層当りの電荷担体の量（以下、これをキャリア濃度という）によって、超電導転移温度（以下、T_cという）が変化する。そして、上記キャリア濃度が0.05～0.32の範囲にあるとき超電導特性が発現し、とくに、キャリア濃度が0.12～0.23の範囲にあるとき、T_cは最大の値になる。

【0005】また、キャリア濃度が上記範囲にある銅複合酸化物超電導体に関しては、ブロッキング層の間に挟まれているCu-O₂面の数が増加するにつれて、そのT_cも上昇するという経験則が成立している。このよう

なことから、Cu-O₂面とメディエーティング層とを反復して形成した、いわゆる無限層構造の物質を超電導体にすることが検討されている。

【0006】ところで、前記したメディエーティング層とブロッキング層には次のような特徴が認められる。まず、メディエーティング層がその上下に位置するCu-

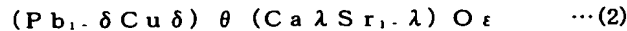


または／および、次式：



（ただし、 $0 \leq \delta \leq 0.6$ 、 $0.9 \leq \theta \leq 1.1$ 、 $0 \leq \lambda \leq 0.9$ 、 $1.8 \leq \epsilon \leq 2.3$ 、 $0 \leq \xi \leq 0.2$ 、 $0.9 \leq \kappa \leq 1.1$ 、 $2.8 \leq \eta \leq 3.1$ ）で表される酸化物の層とが層状をなしていることを特徴とする超電導体を提供される。

【0011】以下、この超電導体を第1発明という。その化学式は、



または／および、次式：



（ただし、 $0 \leq \delta \leq 0.6$ 、 $0.9 \leq \theta \leq 1.1$ 、 $0 \leq \lambda \leq 0.9$ 、 $1.8 \leq \epsilon \leq 2.3$ 、 $0 \leq \xi \leq 0.2$ 、 $0.9 \leq \kappa \leq 1.1$ 、 $2.8 \leq \eta \leq 3.1$ ）で表される酸化物の層が介在している

O₂面を隔てる距離は0.3～0.4nm以下である。したがって、このメディエーティング層は、Cu-O₂面と非常に近接して存在することにより、超電導電流が流れるCu-O₂面の間にT_cを高めるための何らかの相互作用を与える働きをするものと考えられる。このようなメディエーティング層を構成する元素には、アルカリ土類金属やランタニド元素、Yなどがある。

【0007】一方、ブロッキング層は、従来から知られている銅複合酸化物超電導体においては、多くの場合、Cu-O₂面にキャリアを供給するキャリア供給層として機能する。そのようなブロッキング層としては、たとえば、La₂O₃、BaO/CuO/BaO、BaO/CuO/CuO/BaO、SrO/Bi₂O₃/SrO、BaO/Tl₂O₃/BaO、SrO/PbO-Cu-PbO/SrO、SrO/(Pb, Cu)O/SrO、Nd₂O₃などが知られている。

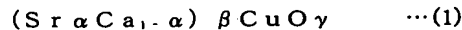
【0008】これらのブロッキング層は、それを構成する元素が一部置換されたり、含有させる酸素量を制御することにより、キャリアの供給能が付与される。しかしながら、従来から知られているブロッキング層は、構造や組成が複雑であるにもかかわらず、その種類は10種類程度であり、そのため、種々の応用に対応できる超電導材料の製造が制限されるという問題があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、構造や組成が単純なブロッキング層を有することにより、従来の銅複合酸化物超電導体における上記した問題を解決することができる新規な超電導体と、それを再現性よく製造する方法を提供することである。

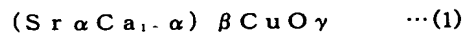
【0010】

【課題を解決するための手段】上記した目的を達成するために、本発明においては、次式：



（ただし、 $0 \leq \alpha \leq 1.0$ 、 $0.8 \leq \beta \leq 1.1$ 、 $1.6 \leq \gamma \leq 2.2$ ）で表される酸化物の層と、次式：

して、第1発明の超電導体は、式(1)の酸化物の層と式(2)の酸化物の層を積み上げ法を用いて製造される。また、本発明においては、次式：



（ただし、 $0 \leq \alpha \leq 1.0$ 、 $0.8 \leq \beta \leq 1.1$ 、 $1.6 \leq \gamma \leq 2.2$ ）で表される酸化物の層を繰返し単位とし、この繰返し単位の間に、次式：

ことを特徴とする超電導体を提供される。

【0012】以下、この超電導体を第2発明という。そして、第2発明の超電導体は、積み上げ法を用いて、所望層数の、式(1)の酸化物の層からなる繰返し単位を形成する操作と、この繰返し単位の上に、積み上げ法を用

いて、所望層数の、式(2) または／および式(3) の酸化物の層を形成する操作とを周期的に反復して行うことにより製造される。

【0013】また、本発明においては、次式：

$$(Bi_{1-\nu}Pb_{\nu})_{1-\delta}Cu_{\delta} \theta (Ca_{\lambda}Sr_{1-\lambda})O_{\epsilon} \quad \dots(4)$$

(ただし、 $0 \leq \nu \leq 0.5$ 、 $0.2 \leq \delta \leq 0.6$ 、 $0.9 \leq \theta \leq 1.1$ 、 $0 \leq \lambda \leq 0.9$ 、 $1.8 \leq \epsilon \leq 2.3$) で表される酸化物の層とが層状をなしていることを特徴とする超電導体が提供される。

【0014】以下、この超電導体を第3発明という。そして、第3発明の超電導体は、式(1) の酸化物の層と式

$$(Bi_{1-\nu}Pb_{\nu})_{1-\delta}Cu_{\delta} \theta (Ca_{\lambda}Sr_{1-\lambda})O_{\epsilon} \quad \dots(4)$$

(ただし、 $0 \leq \nu \leq 0.5$ 、 $0.2 \leq \delta \leq 0.6$ 、 $0.9 \leq \theta \leq 1.1$ 、 $0 \leq \lambda \leq 0.9$ 、 $1.8 \leq \epsilon \leq 2.3$) で表される酸化物の層が介在していることを特徴とする超電導体が提供される。

【0015】以下、この超電導体を第4発明という。そして、第4発明の超電導体は、積み上げ法を用いて、所望層数の、式(1) の酸化物の層からなる繰返し単位を形成する操作と、この繰返し単位の上に、積み上げ法を用いて、所望層数の、式(4) の酸化物の層を形成する操作とを周期的に反復して行うことにより製造される。

【0016】銅複合酸化物超電導体における超電導電流はCu-O₂面内を流れる。したがって、上記した第1発明～第4発明のいずれの超電導体においても、Cu-O₂面を有する、式(1) で示される酸化物の層に超電導電流が流れているものと考えられる。また、式(2)、(3)、(4) で示される酸化物の層は、Cu-O₂面にキャリアを供給するブロッキング層(キャリア供給層)になっているものと考えられる。

【0017】このようなことから、以下、本発明においては、Cu-O₂面を有する、式(1) で示される酸化物の層を一括して形式的に超電導層と呼び、また、式(2)、式(3)、式(4) で示される酸化物の層を形式的にブロッキング層と呼ぶ。さて、上記の超電導層において、Cuに対し(Ca_{1-α}Sr_α)からなるメディエーティング層では、Cuと、CaやSrの欠損を起こさせないということからすると、本来、β=1である。しかし、βを1より大きい値とするような状態でこの超電導層を形成すると、Cu-O₂面のCuサイトに欠損が生ずることがある。そして、このCu欠損量が多くなりすぎると、Cu-O₂面には超電導電流が流れなくなることがある。

【0018】したがって、βには上限値が存在し、その値は1.1とする。また、超電導層の形成時には、(Ca_{1-α}Sr_α)サイトにも若干の欠損が含まれることがある。この欠損量が過大になると、このメディエーティング層の上下に位置しているCu-O₂面における酸素原子相互間の静電反発が強くなるため、Cu-O₂面相互の面間距離が長くなる。

$$(Sr_{\alpha}Ca_{1-\alpha})\beta CuO_{\gamma} \quad \dots(1)$$

(ただし、 $0 \leq \alpha \leq 1.0$ 、 $0.8 \leq \beta \leq 1.1$ 、 $1.6 \leq \gamma \leq 2.2$) で表される酸化物の層と、次式：

$$(Bi_{1-\nu}Pb_{\nu})_{1-\delta}Cu_{\delta} \theta (Ca_{\lambda}Sr_{1-\lambda})O_{\epsilon} \quad \dots(4)$$

(4) の酸化物の層を、積み上げ法を用いることにより積層して製造される。さらに、本発明においては、次式：

$$(Sr_{\alpha}Ca_{1-\alpha})\beta CuO_{\gamma} \quad \dots(1)$$

(ただし、 $0 \leq \alpha \leq 1.0$ 、 $0.8 \leq \beta \leq 1.1$ 、 $1.6 \leq \gamma \leq 2.2$) で表される酸化物の層を繰返し単位とし、この繰返し単位の間に、次式：

$$(Bi_{1-\nu}Pb_{\nu})_{1-\delta}Cu_{\delta} \theta (Ca_{\lambda}Sr_{1-\lambda})O_{\epsilon} \quad \dots(4)$$

【0019】この面間距離が長くなると、“Physica C”、第167巻、第515～519頁、1990年に記載されているように、結晶構造中において最近接するCu-O₂面の面間距離が短いほどT_cが高くなるという経験則から、超電導体としては好ましくない状態になる。したがって、βには下限値も存在し、その値は0.8とする。

【0020】結局、超電導層内におけるメディエーティング層の割合を示すβは、上記したことから、式(1)の組成において、 $0.8 \leq \beta \leq 1.1$ の範囲に設定される。一方、(Ca_{1-α}Sr_α)からなるメディエーティング層におけるCaとSrとの存在比は、上記したCu-O₂面相互の面間距離とT_cとの経験則からすると、イオン半径の小さいCaを多量に含ませることにより上記面間距離を短くすることがよく、しかも、Caのみ(α=0)によっても、超電導層を形成することができるので、αの下限値は0にする。

【0021】しかし、超電導体の製造時に、基板として例えばSrTiO₃単結晶を用いると、その単結晶のa軸長は0.390nmと長いため、Caの存在比が高い場合は、基板との不整合性から超電導層を形成することができないことがある。そのため、Srの存在比を高めて超電導層の結晶を成長させることが必要になる。しかも、Srのみ(α=1.0)の場合でも、超電導層を形成することができるので、αの上限値は1.0に設定される。

【0022】結局、超電導層のメディエーティング層におけるCaとSrの比は、式(1)の組成で、 $0 \leq \alpha \leq 1.0$ となるように設定される。ところで、銅複合酸化物超電導体の場合、その結晶中の酸素は唯一の陰イオンである。したがって、結晶中の酸素の存在量は、全体のキャリア濃度に大きな影響を及ぼす。

【0023】超電導層においては、Cu-O₂面内の酸素はCuとの結合が強固であるため欠損しにくい。仮に、Cu-O₂面内で酸素が欠損するような条件で超電導層が形成された場合には、その上下に位置する(Ca_{1-α}Sr_α)からなるメディエーティング層には酸素がほとんど存在していないと考えられる。そのような状

態、すなわち、 $\text{Cu}-\text{O}_2$ 面内の酸素欠損が多い状態では、その $\text{Cu}-\text{O}_2$ 面に超電導電流が流れなくなる。したがって、式(1)における γ の下限値が1.6となるような条件で形成することにより、 $\text{Cu}-\text{O}_2$ 面内の過度の酸素欠損を防ぎ、式(1)で示される組成の酸化物の層(超電導層)における超電導特性が確保される。

【0024】一方、酸素を取り込みやすい条件下で超電導層を形成した場合には、 $\text{Cu}-\text{O}_2$ 面内での酸素欠損はほとんど起らず、しかもメディエーティング層にも酸素が導入される。しかしながら、メディエーティング層への酸素導入量が過多になると、そのメディエーティング層の上下に位置する $\text{Cu}-\text{O}_2$ 面におけるCu間の相互作用が強くなりすぎ、結局、全体は超電導体にならず絶縁体になってしまう。したがって、式(1)における γ の上限値が2.2となるような条件で形成することにより、式(1)で示される組成の酸化物の層(超電導層)における超電導特性が確保される。

【0025】結局、 γ は、 $1.6 \leq \gamma \leq 2.2$ の範囲となるような条件を満足するように式(1)の酸化物の層形成が行なわれなければならないが、キャリア濃度への影響の大きさを考えると、高い T_c を有する超電導体を形成するためには、 $1.95 \leq \gamma \leq 2.15$ であることが好ましい。つぎに、式(2)、式(3)および式(4)で示される酸化物からなるキャリア供給層(ブロッキング層)は、いずれも構造は単純である。超電導体の製造時には、このブロッキング層が、前記した超電導層(およびその積層体である繰返し単位)を挟み込むことからすると、超電導層を構成する式(1)の酸化物との格子の大小の整合性が、非常に重要な因子となる。

【0026】第1発明、第2発明の超電導体のブロッキング層を構成する式(2)、式(3)のいずれの酸化物においても、 $\delta = 0$ 、 $\xi = 0$ の場合は、超電導層との整合性に問題はない。式(2)の酸化物の場合は、 δ が0.6までは式(1)の酸化物と整合性を保ち、また、式(3)の酸化物の場合は、 ξ が0.2までは式(1)の酸化物と整合性を保つ。

【0027】したがって、式(2)の酸化物は、 $0 \leq \delta \leq 0.6$ であるときに、超電導層の間に介在させることができ、また、式(3)の酸化物の場合、 $0 \leq \xi \leq 0.2$ のときに超電導層の間に介在させることができる。また、第3発明、第4発明のブロッキング層を構成する式(4)の酸化物は、式(2)の酸化物におけるPbの一部または全部をBiで置換したものである。この場合、Pbが全てBiで置換されたもの、すなわち、式(4)において $v = 0$ のものが最も安定であるが、Biの置換量が $v \leq 0.5$ であれば、このブロッキング層の構造は破壊されることがないので、式(4)における v は、 $0 \leq v \leq 0.5$ にする。

【0028】このとき、式(4)の酸化物は、 $0.2 \leq \delta \leq 0.6$ において超電導層との間で整合性を保つ。したがって、式(4)の酸化物は、 $0 \leq v \leq 0.5$ 、 $0.2 \leq \delta \leq 0.6$

であるときに、安定な構造で超電導層の間に介在させることができる。式(2)の酸化物の層は、(Pb, Cu)Oと(Sr, Ca)Oの酸化物で構成されているので、式(2)の酸化物において、 θ は本来、 $\theta = 1$ である。

【0029】しかしながら、実際の製造時には、(Pb, $\delta\text{Cu}\delta$)サイト、(Ca λ Sr $1-\lambda$)サイトおよび酸素サイトに欠損を含む場合がある。そして、酸素サイトの欠損が0.2よりも大きくなると、結局、目的とする結晶構造を形成することができなくなり、また、製造時にPbは蒸発しやすいので、 ϵ は2.3までの値、 θ は1.1までの値をとることができる。 ϵ が2.3より大きくなり、 θ が1.1より大きくなると、上記と同様に目的とする結晶構造を形成することができなくなる。

【0030】したがって、式(2)の組成において、 ϵ は、 $1.8 \leq \epsilon \leq 2.3$ の範囲、 θ は、 $0.9 \leq \theta \leq 1.1$ の範囲に設定される。ところで、(Pb, Cu)Oと(Sr, Ca)Oの酸化物の整合性から、(Ca λ , Sr $1-\lambda$)サイトは、平均イオン半径が大きい方が好ましい。そのため、 $\lambda = 0$ であることが好ましいが、 $\lambda \leq 0.9$ であれば、式(2)の酸化物の層を形成することができる。したがって、 λ は、 $0 \leq \lambda \leq 0.9$ の範囲の値に設定される。

【0031】式(3)の酸化物の層は、(Sr, Ba)OとCuO₂の酸化物で構成されているので、式(3)の酸化物において、 η 、 κ は本来、それぞれ、 $\eta = 3$ 、 $\kappa = 1$ である。しかしながら、実際の製造時には、(Sr ϵ , Ba ξ)サイト、Cuサイトおよび酸素サイトに欠損を含む場合がある。そして、酸素サイトの欠損が0.2よりも大きくなると、結局、目的とする結晶構造を形成することができなくなり、また、(Sr, Ba)サイト、Cuサイトの欠損が多くなりすぎてしまって、上記と同様に、目的とする結晶構造を形成することができなくなる。

【0032】したがって、式(3)の組成において、 η は、 $2.8 \leq \eta \leq 3.1$ の範囲、 κ は、 $0.9 \leq \kappa \leq 1.1$ の範囲に設定される。式(4)の酸化物の層は、(Bi, Pb), Cu)O、CuO₂、(Ca, Sr)Oの酸化物で構成されているので、式(4)の酸化物において、 θ は本来、 $\theta = 1$ である。

【0033】しかしながら、 θ を1より大きい値とするような状態でこのブロッキング層を形成すると、(Ca λ Sr $1-\lambda$)サイトに若干の欠損が含まれることがある。この欠損が少なければ、BiやPbの価数揺動により、電気的中性の条件からのずれを補償することもできるが、欠損が過大になると上記した電気的中性の条件からのずれを補償しきれなくなり、目的とするブロッキング層を形成することができないので、 θ の上限値は、式(2)の酸化物と同じように、1.1とする。

【0034】同様に、 θ が1よりも小さい値となるような状態でこのブロッキング層を形成すると、(Bi,

ppbv), δ Cu δ) サイトに欠損が生ずることがある。この欠損が少ない場合は、BiやPbの価数揺動により電気的中性の条件からのずれを補償できるが、欠損が過大になると電気的中性の条件からのずれを補償できず、目的とするブロック層を形成できなくなるので、 θ の下限値は、式(2)の酸化物と同じように、0.9とする。したがって、式(4)の酸化物において、 θ は、式(2)の場合と同じように、 $0.9 \leq \theta \leq 1.1$ の範囲に設定される。

【0035】さらに、実際の製造時には、酸素サイトに欠損を含む場合がある。そして、この酸素サイトの欠損が0.2よりも大きくなると、結局、目的とする結晶構造を形成できなくなる。したがって、 ϵ の下限値は1.8とする。また、 ϵ が2.3より大きくなると、上記と同様に、目的とする結晶構造が得られなくなる。このことから、式(4)の酸化物においては、式(2)の場合と同様に、 ϵ は、 $1.8 \leq \epsilon \leq 2.3$ とする。

【0036】ところで、(Bi, Pb), Cu)Oと(Ca, Sr)Oの酸化物の整合性からすると、式(2)の酸化物の場合と同じように、(Ca λ Sr $_{1-\lambda}$)サイトは、平均イオン半径が大きい方が好ましい。そのため、 $\lambda=0$ であることが好ましいが、 $\lambda=0.9$ まではブロック層を形成することができる。したがって、式(4)の酸化物においては、 λ は、 $0 \leq \lambda \leq 0.9$ の範囲に設定される。

【0037】第1発明の超電導体においては、式(1)で示した超電導層の間に式(2)または/および式(3)のブロック層が挿入された構造になっており、第3発明の超電導体においては、式(1)で示した超電導層の間に式(4)で示したブロック層が挿入された構造になっているが、このブロック層の挿入に関しては、規則性を問うものではない。このブロック層はランダムに挿入されていてよい。

【0038】しかしながら、超電導特性における再現性を考慮した場合、このブロック層の挿入には規則性をもたせることが好ましい。また、超電導電流が流れる層は超電導層であり、ブロック層は、あくまでも、相互作用の次元性や、キャリアを供給する層であり、前記したCu-O₂面の数が多いほどT_cが高くなるという経験則からすると、超電導層の単位格子数が多い方が好ましい。

【0039】なお、ここでの単位格子数とは、結晶学的に定義されたc軸方向の最小単位数である。以下にあげる“単位格子数”も同じ意味である。さらにまた、超電導体になるためのキャリア濃度の範囲は0.05~0.32であり、また、T_cを最大にするためのキャリア濃度は約0.12~0.23であるため、キャリア濃度がこの範囲の値をとれるように、上記した超電導層、ブロック層の層数の組み合わせをすることが好ましい。

【0040】第2発明、第4発明の超電導体は、前記し

た超電導層をn単位格子数(nは1以上の整数)とする繰返し単位間に、前記したブロック層をm単位格子数(mは1以上の整数)介在させた構造になっている。この場合、nを大きくすると、前記した経験則によれば、Cu-O₂面の数が増加してT_cは上昇することになる。しかし、nをあまり大きくすると、Cu-O₂面1面当りのキャリア濃度は低くなるので、nは、2~6の範囲にすることが好ましい。とくに、キャリア濃度の適性化と結晶構造の製造のしやすさということからすると、nは4であることが好ましい。

【0041】また、mを大きくすると、超電導層へのキャリア供給量を増加させることはできるが、しかし、あまり大きくすると、超電導体における超電導層の割合が少なくなり、臨界電流密度が小さくなるので、mは、1~4の範囲内にあることが好ましい。mは、1、2であることがさらに好ましい。なお、超電導層からなる繰返し単位とブロック層との相互関係は、上記したn, mによる規則性だけではなく、たとえば、n単位格子数の超電導層からなる繰返し単位-m単位格子数の酸化物層からなるブロック層-n'単位格子数(n' \neq n)の超電導層からなる繰返し単位-m単位格子数の酸化物層からなるブロック層……というような更に複雑な規則性であってもよい。要するに、超電導層のある繰返し単位間にブロック層が周期的に介在していればよい。

【0042】ただし、繰返し単位に超電導電流が流れ、ブロック層はあくまでもキャリア供給源であり、超電導層におけるCu-O₂面の数が多いほどT_cは上昇するという事を考えると、超電導体全体としては、n > mになっていることのほうが好適である。なお、本発明の超電導体においては、キャリア(電荷担体)をCu-O₂面に供給することからすると、この超電導体を構成する元素のほかに、さらに、Li、Na、Kのようなアルカリ金属を部分的に混在させてもよい。

【0043】さらに、半導体技術の分野でみられるように、たとえば、本発明の超電導体は、絶縁層や帯電導層で仕切られた多層構造になっていてもよい。本発明の超電導体は、テープ状、線状、繊維状、シート状等、いろいろな形状で使うことができる。また、炭素繊維やアルミナ、ジルコニア等のセラミックス、または、金や銀等の金属からなる補強材の上に形成して使うことができる。さらに、これらセラミックスまたは金や銀を被覆して使うことができる。さらにまた、銅等をマトリクスとする多芯線構造の超電導線材として使うことができる。また、Si、MgO、LaGaO₃、LaAlO₃、NdGaO₃、NdAlO₃、LaSrGaO₃、Y₂O₃、SrTiO₃、Al₂O₃、イットリウム部分安定化ジルコニア等の基板上に薄膜として形成し、いろいろな素子として、または、LSIの配線として使うことができる。

【0044】本発明の超電導体を基板の上に形成する際には、予め、基板の上に超電導体と結晶系が似ており、かつ薄膜として形成した場合の表面平滑性に富むBi: Sr: CuO₂やBi: Sr: Ca: Cu: O₂などの、いわゆるBi系超電導体を1~20単位格子数形成しておくことが好ましい。ただし、この場合、本発明の超電導体を形成するときの基板温度は、Bi系超電導体の1~20単位格子数を基板表面に形成していない基板を用いる場合に比べ、10℃~200℃高くなる。また、本発明の超電導体の形成後に、その最上層に、これら

【0045】なお、基板の表面状態は、そこに本発明の超電導体を形成する場合に重要である。具体的には、不純物が付着しておらず、かつエピタキシャル成長ができるように、予め、高真空中において表面付着物を焼き飛ばす処置をとっておくことが好ましい。とくに、基板としてSrTiO₃単結晶を使用する場合、約1000℃までの熱処理により、表面にはTiを多く含む層で形成されるため、超電導体をこの上に形成するときは、まず第1層目にSrを積み、次にCuを積み、その後、目的とする超電導体の結晶構造を続けて形成していくことが好ましい。

【0046】また、これらの基板の上に本発明の超電導体を形成する場合における基板の加熱方法としては、基板に直接通電して加熱することが発熱の均一性、安定性の点から最も良く、例えばSrTiO₃にNbをドーピングさせるなどの手段により基板に適度な導電性を持たせて通電加熱することが好ましい。本発明の超電導体は、いろいろな方法で製造することができるが、式(1)、式(2)、式(3)、式(4)で示した組成の酸化物の層の積み上げを原子オーダーで制御することができる積み上げ法を適用して製造することが好ましい。

【0047】この積み上げ法としては、たとえば、レーザーアブレーション法、分子線エピタキシー法、電子ビーム蒸着法や、各種のスパッタ法などの物理的蒸着法を適用することができ、これらの方法のうち、とくにレーザーアブレーション法は好適である。たとえば、レーザーアブレーション法によって、本発明の超電導体を製造する場合、つぎのように操作が進められる。

【0048】たとえば、第1発明、第2発明の超電導体を製造する場合、まず、銅酸化物のターゲットを製造する。すなわち、銅酸化物の粉末をペレットに成形し、その成形体を500~800℃の温度で1~12時間焼成して焼結し、ターゲット(ターゲット1)にする。一方、ペレット状のSr金属(ターゲット2)とCa金属のターゲット(ターゲット3)とBa金属のターゲット(ターゲット4)を準備する。

【0049】さらに、銅酸化物と鉛酸化物の各粉末を混合し、ペレットに成形し、その成形体を500~700

℃の温度で1~12時間焼成して焼結し、(Pb, Cu)Oのターゲット(ターゲット5)を準備する。なお、第3発明、第4発明の超電導体を製造する場合には、上記したターゲット4は不要であり、代わりに、銅酸化物と酸化ビスマスと酸化鉛の各粉末を混合し、ペレット成形し、その成形体を800~1000℃の温度で1~12時間焼成し、(Bi, Pb), Cu)Oのターゲット(ターゲット5')を用いる。

【0050】ついで、第1発明、第2発明の超電導体の場合は、ターゲット1、2、3、4、5を真空チャンバーの回転式ホルダに別々にセットし、また第3発明、第4発明の超電導体の場合は、ターゲット1、2、3、5'をセットするとともに、これらのターゲットに対向し、かつ、5~300mm離れた位置に基板をセットする。チャンバー内のNO₂やオゾン等の酸化性物質の分圧を 1×10^{-1} ~ 1×10^{-4} Paにしたのち、基板を加熱して400~750℃、好ましくは400~650℃に加熱する。そして、ホルダを回転させてターゲット1、ターゲット2、3、4、5'に、ArF、KrF、XeClを用いたエキシマレーザーを交互に照射し、基板の上に各ターゲットの構成物質を堆積させ、超電導層からなる繰返し単位を形成する。

【0051】第1発明の超電導体を製造するときは、式(1)の超電導層を所望の層数だけ積層したのち、ターゲット5またはターゲット2、4にArF、KrF、XeClを用いたエキシマレーザーを交互に照射して式(2)または式(3)の酸化物の層を所望層数だけ積層して1個のブロッキング層を形成するという操作をランダムに行なえばよい。

【0052】また、第2発明の超電導体を製造するときは、上記した超電導層を積層する数と式(2)または/および式(3)の酸化物の層を積層する数に規則性をもたせればよい。さらに、第3発明の超電導体を製造するときは、式(1)の超電導層を所望の層数だけ積層したのち、ターゲット5'に、ArF、KrF、XeClを用いたエキシマレーザーを交互に照射して式(4)の酸化物の層を所望層数だけ積層して1個のブロッキング層を形成するという操作をランダムに行なえばよい。

【0053】また、第4発明の超電導体を製造するときは、式(1)の超電導層を積層する数と式(4)の酸化物の層を積層する数に規則性をもたせればよい。このとき、基板やその周辺にレーザーを照射すると、得られる薄膜の結晶性を上げたり、または酸素ガスによる酸化力を強めたりすることができる。なお、ターゲット上の照射位置におけるレーザー1パルス当たりのエネルギー密度は、アブレーションが起こる大きさ以上であることが必要だが、1kJ/cm²以下であることが好ましい。これよりも大きいと、薄膜の形態が悪くなることがある。

【0054】照射するエキシマレーザーのパルス周波数は、用いるターゲットの種類や所望するアブレーション

励起種の種類によっても異なってくるが、この周波数が高すぎると、基板表面において、アブレーションされて飛来してきた原子の再配列が不完全になって、結晶性の低下を引き起こすことがある。したがって、用いるエキシマレーザーのパルス周波数は1~80Hz程度であることが好ましい。

【0055】また、ターゲットと基板との距離が5mm未満であると、レーザー照射に対し基板が障害物となり、ターゲットに対するエキシマレーザーの照射角度を非常に小さくせざるを得なくなるため、ターゲットのアブレーションが起りにくくなってしまう。また、150mmより大きくすると、基板上への堆積速度が著しく遅くなるので実用的とはいえない。

【0056】チャンパー内を酸化性雰囲気にするためには、NO₂やオゾンのほかに、酸素やN₂Oを使用したり、酸素雰囲気中に紫外線等を照射してオゾンや活性酸素を生成させたりしてもよい。また、真空チャンパー内の酸化性雰囲気の分圧を 1×10^{-4} Paよりも低くすると、得られる結晶構造内にCuO₂が安定相として生成し、超電導体が得られないことがある。また、 1×10^{-1} Paよりも高くすると、形成されている銅複合酸化物に不純物が混入しやすくなったり、得られる薄膜のモルホロジーが著しく低下することがある。

【0057】さらに、基板温度を400℃よりも低くすると、基板上に堆積するターゲット物質の結晶化が起りにくくなり、一方、700℃よりも高くすると、超電導体は得られなくなることがある。とくに、ターゲット5やターゲット5'を用いる場合、レーザー照射によってターゲットからアブレーションさせたPbやBiが、基板温度により、基板や基板付近で再蒸発してしまい、基板上にPbやBiがほとんど堆積しないようになってしまう。

【0058】各ターゲットをアブレーションする場合、形成される超電導層やブロッキング層の厚みを、直接、膜厚計でモニターしたり、または、標準試料をアブレーションしたときの作業時間と厚みとの相関関係を予め求めておき、そのデータを参照することにより、実際の作業時間を測定してその値から厚みをモニターし、厚みが所望の厚みになったところで、エキシマレーザーの照射対象を別のターゲットに切り換えるようにする。

【0059】また、各層の膜厚制御に関しては、反射高速電子線回折(RHEED)によって得られる画像上で回折格子点の強度をモニターし、その振動パターンから、単位格子の数が所望の値になったときに、別のターゲットにエキシマレーザーの照射を切り換えるような方法が最も確実である。しかし、この方法の場合、製膜された膜の厚みが厚くなると画像上における回折格子点の強度が弱くなり、実際問題として、膜厚制御が不可能になるため、ターゲットのアブレーション開始後、最初の10単位格子数程度までは、RHEEDによる1単位格

子数の形成に要する作業時間を測定し、それ以後は、その時間を基本にして各層が所望の単位格子になるように製膜を続ける方法が好ましい。

【0060】また、各層の積層後、1秒~15分程度のインターバルを置くと、各層の結晶性がより確かなものになるので好ましい。また、インターバルは、最初は長くとり、単位格子数が増すと短くするというように、随時あるいは逐次変化させてもかまわない。このようにして基板上に層を形成し、厚みが所望の値になったところでレーザーの照射を停止し、基板を約200~450℃まで約1~100℃/分の降温速度で冷却する。このとき、チャンパー内の酸化性雰囲気分圧を上げたり、200~400℃の温度域におけるある温度で1~60分保持したりすると、酸素の取り込みをより完全なものにすることができる。同様に酸素の取り込みをより完全なものとするために、製膜後、その膜を、200~450℃の温度で1~300分、0.1~1気圧中で酸素アニールしたり、同様の温度条件で、1気圧よりも高く400気圧以下の酸素分圧下で熱間等方圧加圧処理法(HIP法)を適用して処理することも好ましい。

【0061】ただし、Pbを含む場合には、酸素の取り込み処理の過程で、Pbは2価から4価になり、ドーピングされたキャリア(正孔)を補償するようなことが起こるため、その場合は、製膜中または製膜後に、酸素を充分に取り込ませる処理を行なうことは必ずしも必要ではない。以上の製膜制御に関する説明では、Cu、Sr、Ca、Baの各元素につき、それぞれ1個ずつのターゲットを使用したか、CuとSrとCaとを所望のモル比で混合、焼成したペレット状の1個のターゲットを超電導層の形成のために使用することもできる。たとえば、 $(\text{Sr}_{\alpha}\text{Ca}_{1-\alpha})\beta\text{CuO}_y$ の超電導層を形成する場合、Cu、Sr、Caの個々の金属ターゲットに代えて、Sr:Ca:Cuが、モル比で、 $\alpha\beta:\beta(1-\alpha):1$ になっている1個のペレットをターゲットとして用い、これにレーザーを照射してもよい。また、製造条件をさらに検討することにより、超電導層、ブロッキング層を形成するそれぞれの物質からなる目的組成の1個のターゲットにして形成に供することもできる。

【0062】なお、レーザーアブレーション法に限らず、前記したような各種の製膜法により本発明の超電導体を製造する場合は、RHEEDや膜厚計により、製膜中に膜厚や結晶性に関する情報を得るだけでなく、たとえばエリプソメータによって、光学定数や膜厚をその場で観察しながら製膜することも有効な方法である。

【0063】

【実施例】

実施例1

CuO粉末をペレット状に成形し、この成形体を空気中にて700℃の温度で5時間焼成したのち徐冷してターゲット1とした。一方、SrとCaの金属の各ペレット

をそれぞれ準備し、Srをターゲット2、Caをターゲット3とした。

【0064】一方、PbO、CuOの各粉末を、Pb：Cuがモル比で12：0.2となるように秤量し、それをめう乳鉢で混合したのちAl₂O₃、容器に入れ、窒素中にて500℃の温度で5時間焼成した。その後、焼成体を再びめう乳鉢で粉碎、混合したのちさらにペレットを成形し、その成形体を窒素中にて600℃の温度で10時間焼成し、徐冷してターゲット5とした。

【0065】つぎに、これらのターゲットを真空チャンパーの回転式ホルダーに別々にセットするとともに、これらのターゲットに対向し、かつ、それぞれのターゲットから75mm離れた位置に、表面が(100)面であるSrTiO₃基板を置き、真空チャンパー内の酸化性雰囲気(NO₂)の分圧を 1×10^{-4} Paに調整し、基板を550℃に加熱し、約30分間保持した。その後、基板を470℃まで冷却してその温度に保持し、そして真空チャンパー内の酸化性雰囲気(NO₂)の分圧を 5×10^{-4} Paに調整した。ついで、基板表面の反射高速電子線回折像を観察し、基板表面の結晶性、平滑性が十分であることを確認するとともに、回折点の強度をモニターした。以下、製膜過程ではこのモニターを続け、1層ずつ積層できていることを確認した。

【0066】レーザーには波長193nmのArFエキ

シマレーザーを用いた。レーザーパルスエネルギー密度は、カロリメータによって測定したところ約300 mJ/cm²であった。まず、ターゲット2に2Hzでレーザーを照射し、RHEEDの回折点強度が確実に1回振動するのに要する時間を測定した。65秒であった。つぎに、ターゲットホルダーを回転させ、ターゲット1に2Hzでレーザーを照射し、同様にRHEEDの回折点強度が確実に1回振動するのに要する時間を測定した。75秒であった。再びターゲットホルダーを回転させ、ターゲット2に2Hzでレーザーを30秒照射し、さらにターゲットホルダーを回転させターゲット3に2Hzでレーザーを照射し、ターゲット2とターゲット3へのレーザーの照射によりRHEEDの回折点強度が1回振動するのに要する時間を測定した。70秒であった。さらにつづけて、ターゲットホルダーを回転させ、ターゲット1に2Hzでレーザーを照射し、再度RHEEDの回折点強度が1回振動するのに要する時間を測定した。71秒であった。このようにして、各原子層の厚みを形成するために必要な時間を決定した。

【0067】ついで、表1に示す条件の各ステップ1～5をこの順序で行なう操作パターンa₁を3回反復した。

【0068】

【表1】

ステップ	レーザー照射のターゲット	レーザー周波数	照射時間
1	2	2Hz	26秒
2	3	2Hz	37秒
3	インターバル	—	30秒
4	1	2Hz	71秒
5	インターバル	—	30秒

なお、この操作パターンa₁のみからなる膜を別に製膜し、ICP分析(プラズマ発光分光分析)によりその組成を調べた。ほぼ(Sr_{0.4}Ca_{0.6})_{0.9}CuO₂の組成であった。したがって、この製膜操作により3層の超電導層が積層されることが推察できた。

【0069】つぎに、この上に、表2に示す条件の各ステップ6～9をこの順序で行なう操作パターンb₁を1回行なった。

【0070】

【表2】

ステップ	レーザー照射のターゲット	レーザー周波数	照射時間
6	2	2Hz	70秒
7	インターバル	—	30秒
8	5	5Hz	45秒
9	インターバル	—	30秒

この製膜操作で1層のブロッキング層が得られ、その組成は、(Pb_{0.4}Cu_{0.6})SrO₂となっていることが

推察できた。

【0071】ついで、操作パターンa₁を再び4回反復

して製膜したのち、操作パターンb₁を1回行なったのち操作パターンa₁を4回反復する単位操作をさらに20回行なって製膜操作を続けた。RHEED回折点強度は積層数の増加に伴って弱くなっていくが、前記した超電導層とブロッキング層のそれぞれに対応するRHEED振動パターンは最後まで確認できた。

【0072】得られた膜の厚みは約36nmであった。この膜の帯磁率測定をSQUIDにより行ったところ、115Kから、超電導になったことに対応する反磁性シグナルが現れ始め、T_cは115Kであることが確認できた。また、この膜の断面を高分解能透過型電子顕微鏡で観察したところ、結晶構造は、図1で示したように、各元素は規則正しく積み上げられていることが確認された。

【0073】実施例2

CuO粉末をペレット状に成形し、この成形体を空気中にて700℃の温度で5時間焼成したのち徐冷してターゲット1とした。一方、SrとCaの金属のペレットをそれぞれ準備し、Srをターゲット2、Caをターゲット3とした。一方、PbO粉末をペレット状に成形し、その成形体を窒素中にて600℃の温度で10時間焼成したのち、徐冷してターゲット5とした。

【0074】つぎに、これらのターゲットを真空チャンバーの回転式ホルダーに別々にセットするとともに、これらのターゲットに対向し、かつ、それぞれのターゲットから75mm離れた位置に、表面が(100)面であるSrTiO₃基板を置き、真空チャンバー内の酸化性雰囲気(NO₂)の分圧を 1×10^{-4} Paに調整し、基板を600℃に加熱し、約30分間保持した。その後、基板を465℃まで冷却してその温度に保持し、そして真空チ

ャンバー内の酸化性雰囲気(NO₂)の分圧を 1×10^{-3} Paに調整した。ついで、基板表面の反射高速電子線回折像を観察し、基板表面の結晶性、平滑性が十分であることを確認するとともに、回折点の強度をモニターした。以下、製膜過程ではこのモニターを続け、1層ずつ積層できていることを確認した。

【0075】レーザーには波長193nmのArFエキシマレーザーを用いた。レーザーパルスのエネルギー密度は、カロリメータによって測定したところ約300mJ/cm²であった。まず、ターゲット2に2Hzでレーザーを照射し、RHEEDの回折点強度が確実に1回振動するのに要する時間を測定した。62秒であった。つぎに、ターゲットホルダーを回転させ、ターゲット1に2Hzでレーザーを照射し、同様にRHEEDの回折点強度が確実に1回振動するのに要する時間を測定した。70秒であった。再びターゲットホルダーを回転させ、ターゲット2に2Hzでレーザーを48秒照射し、さらにターゲットホルダーを回転させターゲット3に2Hzでレーザーを照射し、ターゲット2とターゲット3へのレーザーの照射によりRHEEDの回折点強度が1回振動するのに要する時間を測定した。68秒であった。さらにつづけて、ターゲットホルダーを回転させ、ターゲット1に2Hzでレーザーを照射し、再度RHEEDの回折点強度が1回振動するのに要する時間を測定した。68秒であった。このようにして、各原子層の厚みを形成するために必要な時間を決定した。

【0076】ついで、表3に示す条件の各ステップ1～5を順次行なう操作パターンa₂を4回反復した。

【0077】

【表3】

ステップ	レーザー照射のターゲット	レーザー周波数	照射時間
1	2	2Hz	48秒
2	3	2Hz	20秒
3	インターバル	—	30秒
4	1	2Hz	69秒
5	インターバル	—	30秒

なお、この操作パターンa₂のみからなる膜を別に製膜し、ICP分析によりその組成を調べた。ほぼ、(Sr_{0.7}Ca_{0.3})CuO₂の組成であった。したがって、この製膜操作により4層の超電導層が積層されることが推察できた。

【0078】つぎに、表4に示す条件の各ステップ6～10を順次行なう操作パターンb₂を1回行なった。

【0079】

【表4】

ステップ	レーザー照射の ターゲット	レーザー周波数	照射時間
6	2	2 Hz	48秒
7	3	2 Hz	20秒
8	インターバル	—	30秒
9	5	5 Hz	60秒
10	インターバル	—	30秒

この製膜操作により1層のブロッキング層が得られた。その組成は、 $\text{Pb}(\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{O}_2$ となっていることが推察できた。

【0080】について、操作パターン a_2 を再び4回反復して製膜したのち、操作パターン b_2 を1回行なったのち操作パターン a_2 を4回反復する単位操作をさらに20回行なって製膜操作を続けた。製膜操作終了後、真空チャンパー内の NO_2 分圧を 1×10^{-2} Paにして300℃まで徐冷し、そのまま300℃で30分間保持し、その後室温まで徐冷した。得られた膜の厚みは約35 nmであった。この膜の帯磁率測定をSQUIDにより行ったところ、108 Kから、超電導になったことに対応する反磁性シグナルが現れ始め、 T_c は108 Kであることが確認できた。

【0081】実施例3

CuO 粉末をペレット状に成形し、この成形体を空気中にて700℃の温度で5時間焼成したのち徐冷してターゲット1とした。一方、 Sr と Ca の金属のペレットをそれぞれ準備し、 Sr をターゲット2、 Ca をターゲット3とした。一方、 PbO 粉末をペレット状に成形し、この成形体を窒素中にて600℃の温度で10時間焼成したのち、徐冷してターゲット5とした。

【0082】つぎに、これらのターゲットを真空チャンパーの回転式ホルダーに別々にセットするとともに、これらのターゲットに対向し、かつ、それぞれのターゲットから75 mm離れた位置に、表面が(100)面である SrTiO_3 基板を置き、真空チャンパー内の酸化性雰囲気(NO_2)の分圧を 1×10^{-4} Paに調整し、基板を600℃に加熱し、約30分間保持した。その後、基板を480℃まで冷却してその温度に保持し、そして真空チ

ャンパー内の酸化性雰囲気(NO_2)の分圧を 5×10^{-3} Paに調整した。ついで、基板表面の反射高速電子線回折像を観察し、基板表面の結晶性、平滑性が十分であることを確認するとともに、回折点の強度をモニターした。以下、製膜過程ではこのモニターを続け、1層ずつ積層できていることを確認した。

【0083】レーザーには波長193 nmのArFエキシマレーザーを用いた。レーザーパルスのエネルギー密度は、カロリメータによって測定したところ約100 mJ/cm²であった。まず、ターゲット2に6 Hzでレーザーを照射し、RHEEDの回折点強度が確実に1回振動するのに要する時間を測定した。50秒であった。つぎに、ターゲットホルダーを回転させ、ターゲット1に6 Hzでレーザーを照射し、同様にRHEEDの回折点強度が確実に1回振動するのに要する時間を測定した。68秒であった。再びターゲットホルダーを回転させ、ターゲット2に6 Hzでレーザーを42秒照射し、さらにターゲットホルダーを回転させターゲット3に6 Hzでレーザーを照射し、ターゲット2とターゲット3へのレーザーの照射によりRHEEDの回折点強度が1回振動するのに要する時間を測定した。60秒であった。さらにつづけて、ターゲットホルダーを回転させ、ターゲット1に6 Hzでレーザーを照射し、再度RHEEDの回折点強度が1回振動するのに要する時間を測定した。59秒であった。このようにして、各原子層の厚みを形成するために必要な時間を決定した。

【0084】について、表5に示す条件の各ステップ1～4を順次行なう操作パターン a_1 を4回反復した。

【0085】

【表5】

ステップ	レーザー照射の ターゲット	レーザー周波数	照射時間
1	3	6 Hz	55秒
2	インターバル	—	30秒
3	1	6 Hz	60秒
4	インターバル	—	30秒

なお、この操作パターン a_1 のみからなる膜を別に製膜し、ICP分析によりその組成を調べた。ほぼ、 CaC

uO₂ の組成であった。したがって、この製膜により、4層の超電導層が積層されることが推察できた。

【0086】つぎに、この上に、表6で示す条件の各ステップ5～8を順次行なう操作パターンb₁を1回行な

った。

【0087】

【表6】

ステップ	レーザー照射のターゲット	レーザー周波数	照射時間
5	2	6 Hz	49秒
6	インターバル	—	30秒
7	5	10 Hz	66秒
8	インターバル	—	30秒

この製膜操作により1層のブロッキング層が得られた。その組成は、PbSrO₂ となっていることが推察できた。

【0088】ついで、操作パターンa₁を再び4回反復して製膜したのち、操作パターンb₁を1回行なったのち操作パターンa₁を4回反復する単位操作をさらに20回行なって製膜操作を続けた。製膜操作終了後、真空

チャンパー内のNO₂分圧を 1×10^{-2} Paにして、350℃まで徐冷し、そのまま350℃で1時間保持し、その後、室温まで徐冷した。

【0089】得られた膜の厚みは約37 nmであった。

この膜の帯磁率測定をSQUIDにより行ったところ、68 Kから、超電導になったことに対応する反磁性シグナルが現れ始め、T_cは68 Kであることが確認できた。

実施例4
CuO粉末をペレット状に成形し、この成形体を空気中

にて700℃の温度で5時間焼成したのち徐冷してターゲット1とした。一方、SrとCaの金属のペレットをそれぞれ準備し、Srをターゲット2、Caをターゲット3とした。

【0090】一方、PbO、CuOの各粉末を、Pb : Cuがモル比で9 : 0.4になるように秤量し、めのう乳鉢で混合したのちAl₂O₃容器に入れ、窒素中にて500℃の温度で5時間焼成した。その後、焼成体を再びめのう乳鉢で粉碎、混合したのちさらにペレットを成形し、その成形体を窒素中にて600℃の温度で10時間

焼成し、徐冷してターゲット5とした。

【0091】つぎに、これらのターゲットを真空チャンパーの回転式ホルダーに別々にセットするとともに、これらのターゲットに対向し、かつ、それぞれのターゲットから100 mm離れた位置に、表面が(100)面であるSrTiO₃基板を置き、真空チャンパー内の酸化性雰囲気(NO₂)の分圧を 1×10^{-4} Paに調整し、基板を550℃に加熱し、約30分間保持した。その後、基板を475℃まで冷却してその温度に保持し、そして真空チャンパー内の酸化性雰囲気(NO₂)の分圧を 5×10^{-3} Paに調整した。ついで、基板表面の反射高速電子線回折像を観察し、基板表面の結晶性、平滑性が十分であることを確認共に、回折点の強度をモニターした。以下、製膜過程ではこのモニターを続け、1層ずつ積層できていることを確認した。

【0092】レーザーには波長193 nmのArFエキシマレーザーを用いた。レーザーパルスのエネルギー密度は、カロリーメータによって測定したところ約300 mJ/cm²であった。まず、ターゲット2に2 Hzでレーザーを照射し、RHEEDの回折点強度が確実に1回振動するのに要する時間を測定した。66秒であった。

【0093】

【表7】

【0093】ついで、表7に示す条件の各ステップ1～4をこの順序で行なう操作パターンa₁を3回反復した。

ステップ	レーザー照射の ターゲット	レーザー周波数	照射時間
1	3	2 Hz	6 9 秒
2	インターバル	—	3 0 秒
3	1	2 Hz	7 2 秒
4	インターバル	—	3 0 秒

なお、この操作パターン a、のみからなる膜を別に製膜し、ICP 分析によりその組成を調べた。ほぼ、 CaCuO_2 の組成であった。したがって、この製膜操作により、3 層の超電導層が積層されることが推察できた。

【0095】この後、さらに 10 分間のインターバルを

とり、つぎに、この上に、表 8 で示す条件の各ステップ 5 ~ 9 をこの順序で行なう操作パターン b、を 1 回行なった。

【0096】

【表 8】

ステップ	レーザー照射の ターゲット	レーザー周波数	照射時間
5	2	2 Hz	4 4 秒
6	3	2 Hz	1 4 秒
7	インターバル	—	3 0 秒
8	5	4 Hz	5 2 秒
9	インターバル	—	3 0 秒

この製膜条件により 1 層のブロッキング層が得られた。その組成は、 $(\text{Pb}_{0.6}\text{Cu}_{0.4})(\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{O}_2$ となっていることが推察できた。

【0097】つづいて、操作パターン a、および操作パターン b、をランダムに行ない、合計で 100 回の製膜操作を続けた。得られた膜の厚みは約 35 nm であつた。この膜の帯磁率測定を SQUID により行ったところ、93 K から、超電導になったことに対応する反磁性シグナルが非常に微弱ではあるが現れ始め、温度を下げていくに伴って次第に反磁性シグナルが大きくなり、 T_c は 93 K であることが確認できた。

実施例 5

CuO 粉末をペレット状に成形し、この成形体を空気中にて 700℃ の温度で 5 時間焼成したのち徐冷してターゲット 1 とした。一方、Sr と Ca と Ba の金属のペレットをそれぞれ準備し、Sr をターゲット 2、Ca をターゲット 3、Ba をターゲット 4 とした。

【0098】つぎに、これらのターゲットを真空チャンバーの回転式ホルダーに別々にセットするとともに、これらのターゲットに対向し、かつ、それぞれのターゲットから 75 mm 離れた位置に、表面が (100) 面である SrTiO_3 基板を置き、真空チャンバー内の酸化性雰囲気 (NO_2) の分圧を 1×10^{-4} Pa に調整し、基板を 600℃ に加熱し、約 30 分間保持した。その後、基板を 480℃ まで冷却してその温度に保持し、そして真空チャンバー内の酸化性雰囲気 (NO_2) の分圧を 5×10^{-5}

Pa に調整した。ついで、基板表面の反射高速電子線回折像を観察し、基板表面の結晶性、平滑性が十分であることを確認共に、回折点の強度をモニターした。以下、製膜過程ではこのモニターを続け、1 層ずつ積層できていることを確認した。

【0099】レーザーには波長 193 nm の ArF エキシマレーザーを用いた。レーザーパルスのエネルギー密度は、カロリーメータによって測定したところ約 200 mJ/cm² であった。まず、ターゲット 2 に 3 Hz でレーザーを照射し、RHEED の回折点強度が確実に 1 回振動するのに要する時間を測定した。54 秒であった。つぎに、ターゲットホルダーを回転させ、ターゲット 1 に 3 Hz でレーザーを照射し、同様に RHEED の回折点強度が確実に 1 回振動するのに要する時間を測定した。64 秒であった。再びターゲットホルダーを回転させ、ターゲット 3 に 3 Hz でレーザーを照射し、RHEED の回折点強度が 1 回振動するのに要する時間を測定した。56 秒であった。さらにつづけて、ターゲットホルダーを回転させ、ターゲット 1 に 3 Hz でレーザーを照射し、再度 RHEED の回折点強度が 1 回振動するのに要する時間を測定した。60 秒であった。このようにして、各原子層の厚みを形成するために必要な時間を決定した。この後、10 分間のインターバルをとった。

【0100】ついで、表 9 に示す条件の各ステップ 1 ~ 4 をこの順序で行なう操作パターン a、を 4 回反復した。

【0101】

【表9】

ステップ	レーザー照射のターゲット	レーザー周波数	照射時間
1	3	3 Hz	55秒
2	インターバル	—	30秒
3	1	3 Hz	62秒
4	インターバル	—	30秒

なお、この操作パターンa₁のみからなる膜を別に製膜し、ICP分析によりその組成を調べた。ほぼ、CaCuO₂の組成であった。したがって、この製膜操作により、4層の超電導層が積層されることが推察できた。さらに10分間のインターバルをとり、つぎに、表10に

示す条件の各ステップ5～9をこの順序で行なう操作パターンb₁を1回行なった。

【0102】

【表10】

ステップ	レーザー照射のターゲット	レーザー周波数	照射時間
5	2	3 Hz	50秒
6	4	3 Hz	5秒
7	インターバル	—	30秒
8	1	3 Hz	62秒
9	インターバル	—	30秒

この製膜操作により1層のブロッキング層が得られた。その組成は、(Sr_{0.8}Ba_{0.2})CuO₂となっていることが推察できた。

【0103】 つづいて、操作パターンa₁および操作パターンb₁をランダムに行ない、合計で150回の製膜操作を続けた。製膜操作終了後、真空チャンパー内のNO₂分圧を 1×10^{-4} Paにし、温度を350℃にまで徐冷し、さらにその温度で1時間保持したのち室温まで徐冷した。得られた膜の厚みは約51 nmであった。この膜の帯磁率測定をSQUIDにより行ったところ、86 Kから、超電導になったことに対応する反磁性シグナルが非常に微弱ではあるが現れ始め、温度を下げていくに伴って次第に反磁性シグナルが大きくなり、T_cは86 Kであることが確認できた。

【0104】 実施例6

CuO粉末をペレット状に成形し、この成形体を空気中にて700℃の温度で5時間焼成したのち徐冷してターゲット1とした。一方、SrとCaの金属のペレットをそれぞれ準備し、Srをターゲット2、Caをターゲット3とした。つぎに、これらのターゲットを真空チャンパーの回転式ホルダーに別々にセットするとともに、これらのターゲットに対向し、かつ、それぞれのターゲットから75 mm離れた位置に、表面が(100)面であるSrTiO₃基板を置き、真空チャンパー内の酸化性雰囲気(NO₂)の分圧を 1×10^{-4} Paに調整し、基板を5

50℃に加熱し、約30分間保持した。その後、基板を470℃まで冷却してその温度に保持し、そして真空チャンパー内の酸化性雰囲気(NO₂)の分圧を 5×10^{-4} Paに調整した。ついで、基板表面の反射高速電子線回折像を観察し、基板表面の結晶性、平滑性が十分であることを確認するとともに、回折点の強度をモニターした。以下、製膜過程ではこのモニターを続け、1層ずつ積層できていることを確認した。

【0105】 レーザーには波長193 nmのArFエキシマレーザーを用いた。レーザーパルスのエネルギー密度は、カロリーメータによって測定したところ約300 mJ/cm²であった。まず、ターゲット2に2 Hzでレーザーを照射し、RHEEDの回折点強度が確実に1回振動するのに要する時間を測定した。62秒であった。つぎに、ターゲットホルダーを回転させ、ターゲット1に2 Hzでレーザーを照射し、同様にRHEEDの回折点強度が確実に1回振動するのに要する時間を測定した。70秒であった。再びターゲットホルダーを回転させ、ターゲット2に2 Hzでレーザーを52秒照射し、さらにターゲットホルダーを回転させターゲット3に2 Hzでレーザーを照射し、ターゲット2とターゲット3へのレーザーの照射によりRHEEDの回折点強度が1回振動するのに要する時間を測定した。66秒であった。さらにつづけて、ターゲットホルダーを回転させ、ターゲット1に2 Hzでレーザーを照射し、再度RHE

EDの回折点強度が1回振動するのに要する時間を測定した。71秒であった。このようにして、各原子層の厚みを形成するために必要な時間を決定した。

【0106】について、表11に示す条件の各ステップ1

ステップ	レーザー照射のターゲット	レーザー周波数	照射時間
1	2	2Hz	47秒
2	3	2Hz	13秒
3	インターバル	—	30秒
4	1	2Hz	70秒
5	インターバル	—	30秒

なお、この操作パターンa.のみからなる膜を別に製膜し、ICP分析によりその組成を調べた。ほぼ、 $(\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})_{0.9}\text{CuO}_2$ の組成であった。したがって、この成膜操作により、4層の超電導層が積層されることが推察できた。

～5をこの順序で行なう操作パターンa.を4回反復した。

【0107】

【表11】

【0108】つぎに、表12に示す条件の各ステップ6～9をこの順序で行なう操作パターンb.を2回反復した。

【0109】

【表12】

ステップ	レーザー照射のターゲット	レーザー周波数	照射時間
6	2	2Hz	62秒
7	インターバル	—	30秒
8	1	2Hz	68秒
9	インターバル	—	30秒

この製膜操作によりブロッキング層が2層積層された。各層の組成は、 SrCuO_2 となっていることが推察できた。

【0110】その後、操作パターンa.を再び4回反復して製膜したのち、操作パターンb.を1回行なったのち操作パターンa.を4回反復する単位操作をさらに20回行なって製膜操作を続けた。RHEED回折点強度は積層数の増加に伴って弱くなっていくが、超電導層、ブロッキング層のそれぞれに対応するRHEED振動パターンは最後まで確認できた。

【0111】得られた膜の厚みは約37nmであった。この膜の帯磁率測定をSQUIDにより行ったところ、132Kから、超電導になったことに対応する反磁性シグナルが現れ始め、 T_c は132Kであることが確認できた。

実施例7

CuO 粉末をペレット状に成形し、この成形体を空気中にて700℃の温度で5時間焼成したのち徐冷してターゲット1とした。一方、SrとCaとBaの金属のペレットをそれぞれ準備し、Srをターゲット2、Caをターゲット3、Baをターゲット4とした。

【0112】一方、 PbO 、 CuO の各粉末を、Pb: 50

Cuがモル比で10.5:0.3になるように秤量し、めのう乳鉢で混合したのちAl:O₂容器に入れ、窒素中にて500℃の温度で5時間焼成した。その後再びめのう乳鉢で粉碎、混合したのち、さらにペレットを成形し、この成形体を窒素中にて600℃の温度で10時間焼成し、徐冷してターゲット5とした。つぎに、これらのターゲットを真空チャンバーの回転式ホルダーに別々にセットするとともに、これらのターゲットに対向し、かつ、それぞれのターゲットから100mm離れた位置に、表面が(100)面である SrTiO_3 基板を置き、真空チャンバー内の酸化性雰囲気(NO_2)の分圧を 1×10^{-4} Paに調整し、基板を550℃に加熱し、約30分間保持した。その後、基板を470℃まで冷却してその温度に保持し、そして真空チャンバー内の酸化性雰囲気(NO_2)の分圧を 1×10^{-3} Paに調整した。ついで、基板表面の反射高速電子線回折像を観察し、基板表面の結晶性、平滑性が十分であることを確認共に、回折点の強度をモニターした。以下、製膜過程ではこのモニターを続け、1層ずつ積層できていることを確認した。

【0113】レーザーには波長193nmのArFエキシマレーザーを用いた。レーザーパルスエネルギー密度は、カロリーメータによって測定したところ約300

mJ/cm²であった。まず、ターゲット2に2Hzでレーザーを照射し、RHEEDの回折点強度が確実に1回振動するのに要する時間を測定した。62秒であった。つぎに、ターゲットホルダーを回転させ、ターゲット1に2Hzでレーザーを照射し、同様にRHEEDの回折点強度が確実に1回振動するのに要する時間を測定した。68秒であった。再びターゲットホルダーを回転させ、ターゲット3に2Hzでレーザーを照射し、RHEEDの回折点強度が1回振動するのに要する時間を測定した。69秒であった。さらにつづけて、ターゲットホ

ルダーを回転させ、ターゲット1に2Hzでレーザーを照射し、再度RHEEDの回折点強度が1回振動するのに要する時間を測定した。71秒であった。このようにして、各原子層の厚みを形成するために必要な時間を決定した。この後、10分間のインターバルをとった。

【0114】について、表13に示す条件各ステップ1～4をこの順序で行なう操作パターンa₁を3回反復した。

【0115】

【表13】

ステップ	レーザー照射のターゲット	レーザー周波数	照射時間
1	3	2Hz	69秒
2	インターバル	—	30秒
3	1	2Hz	72秒
4	インターバル	—	30秒

なお、この操作パターンa₁のみからなる膜を別に製膜し、ICP分析によりその組成を調べた。ほぼ、CaCuO₂の組成であった。したがって、この製膜操作により、3層の超電導層が積層されることが推察できた。【0116】さらに10分間のインターバルをとったの

ち、ターゲット2に2Hzでレーザーを42秒照射し、つづけて、表14に示す条件の各ステップ5～9をこの順序で行なう操作パターンb₁を1回行なった。

【0117】

【表14】

ステップ	レーザー照射のターゲット	レーザー周波数	照射時間
5	2	2Hz	44秒
6	3	2Hz	14秒
7	インターバル	—	30秒
8	5	5Hz	52秒
9	インターバル	—	30秒

この製膜操作により1層のブロッキング層が得られ、その組成は、(Pb_{0.7}Cu_{0.3})(Sr_{0.75}Ca_{0.25})O₂となっていることが推察できた。操作パターンb₁を再び3回反復したのち10分間のインターバルをとり、つづいて、下記の表15に示す条件の各ステップ10～

14をこの順序で行なう操作パターンb₂を2回反復した。

【0118】

【表15】

ステップ	レーザー照射のターゲット	レーザー周波数	照射時間
10	2	2Hz	52秒
11	4	2Hz	6秒
12	インターバル	—	30秒
13	1	2Hz	70秒
14	インターバル	—	30秒

この製膜操作により、別のブロッキング層が2層積層された。その組成は、(Sr_{0.7}Ba_{0.3})CuO₂となっ

ていることが推察できた。

【0119】再び、10分間のインターバルをとり、操作パターンa₁を再び3回反復した。そのうち、操作パターンb₁を1回行ない、つづいて、操作パターンa₁を3回反復し、更に操作パターンb₁を2回反復し、さらにまた、操作パターンa₁を3回反復する単位操作を20回行なって製膜操作を続けた。得られた膜の厚みは約35nmであった。この膜の帯磁率測定をSQUIDにより行ったところ、65Kから、超電導になったことに対応する反磁性シグナルが現れ始め、T_cは65Kであることが確認できた。

【0120】実施例8

CuO粉末をペレット状に成形し、この成形体を空気中にて700℃の温度で5時間焼成したのち徐冷してターゲット1とした。一方、SrとCaの金属のペレットをそれぞれ準備し、Srをターゲット2、Caをターゲット3とした。一方、PbO、CuOの各粉末を、Pb:Cuがモル比で9:0.4となるように秤量し、それをめのう乳鉢で混合したのちAl₂O₃容器に入れ、窒素中にて500℃の温度で5時間焼成した。その後、焼成体を再びめのう乳鉢で粉碎、混合したのちさらにペレットを成形し、その成形体を窒素中にて600℃の温度で10時間焼成し、徐冷してターゲット5とした。

【0121】つぎに、これらのターゲットを真空チャンバーの回転式ホルダーに別々にセットするとともに、これらのターゲットに対向し、かつ、それぞれのターゲットから100mm離れた位置に、表面が(100)面であるSrTiO₃基板を置き、真空チャンバー内の酸化性雰囲気(NO₂)の分圧を 1×10^{-4} Paに調整し、基板を550℃に加熱し、約30分間保持した。その後、基板を475℃まで冷却してその温度に保持し、そして真空

チャンバー内の酸化性雰囲気(NO₂)の分圧を 5×10^{-3} Paに調整した。ついで、基板表面の反射高速電子線回折像を観察し、基板表面の結晶性、平滑性が十分であることを確認するとともに、回折点の強度をモニターした。以下、製膜過程ではこのモニターを続け、1層ずつ積層できていることを確認した。

【0122】レーザーには波長193nmのArFエキシマレーザーを用いた。レーザーパルスのエネルギー密度は、カロリメータによって測定したところ約300mJ/cm²であった。まず、ターゲット2に2Hzでレーザーを照射し、RHEEDの回折点強度が確実に1回振動するのに要する時間を測定した。66秒であった。つぎに、ターゲットホルダーを回転させ、ターゲット1に2Hzでレーザーを照射し、同様にRHEEDの回折点強度が確実に1回振動するのに要する時間を測定した。73秒であった。再びターゲットホルダーを回転させ、ターゲット2に2Hzでレーザーを50秒照射し、引き続きターゲット3に2Hzでレーザー照射し、RHEEDの回折点強度が1回振動するのに要する時間を測定した。65秒であった。さらにつづけて、ターゲットホルダーを回転させ、ターゲット1に2Hzでレーザーを照射し、再度RHEEDの回折点強度が1回振動するのに要する時間を測定した。71秒であった。このようにして、各原子層の厚みを形成するために必要な時間を決定した。この後、10分間のインターバルをとった。

【0123】ついで、表16に示す条件の各ステップ1～5をこの順序で行なう操作パターンa₁を3回反復した。

【0124】

【表16】

ステップ	レーザー照射のターゲット	レーザー周波数	照射時間
1	2	2Hz	50秒
2	3	2Hz	15秒
3	インターバル	—	30秒
4	1	2Hz	72秒
5	インターバル	—	30秒

なお、この操作パターンa₁のみからなる膜を別に製膜し、ICP分析によりその組成を調べた。ほぼ(Sr_{0.77}Ca_{0.23})CuO₂の組成であった。したがって、この製膜操作により3層の超電導層が積層されることが推察できた。

【0125】この後、さらに10分間のインターバルをとったのち、表17に示す条件の各ステップ6～10をこの順序で行なう操作パターンb₁を1回行なった。

【0126】

【表17】

ステップ	レーザー照射のターゲット	レーザー周波数	照射時間
6	2	2 Hz	49秒
7	3	2 Hz	14秒
8	インターバル	—	30秒
9	5	4 Hz	52秒
10	インターバル	—	30秒

この製膜操作によって1層のブロッキング層が得られた。その組成は、 $(\text{Pb}_{0.6}\text{Cu}_{0.4})(\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})\text{O}_2$ となっていることが推察できた。

【0127】つぎに、操作パターンa、および操作パターンb、をランダムに行ない、合計で120回の製膜操作を続けた。得られた膜の厚みは約41nmであった。この膜の帯磁率測定をSQUIDにより行ったところ、98Kから、超電導になったことに対応する反磁性シグナルが非常に微弱ではあるが現れ始め、温度を下げていくに伴って次第に反磁性シグナルが大きくなり、 T_c は 20 98Kであることが確認できた。

【0128】実施例9

CuO粉末をペレット状に成形し、この成形体を空気中にて700℃の温度で5時間焼成したのち徐冷してターゲット1とした。一方、SrとCaの金属の各ペレットをそれぞれ準備し、Srをターゲット2、Caをターゲット3とした。一方、PbO粉末をペレット状に成形し、窒素中にて600℃の温度で10時間焼成したのち、徐冷してターゲット5とした。

【0129】つぎに、これらのターゲットを真空チャン 30
バーの回転式ホルダーに別々にセットするとともに、これらのターゲットに対向し、かつ、それぞれのターゲットから75mm離れた位置に、表面が(100)面であるSrTiO₃基板を置き、真空チャンバー内の酸化性雰囲気(NO_2)の分圧を 1×10^{-4} Paに調整し、基板を600℃に加熱し、約30分間保持した。その後、基板を465℃まで冷却してその温度に保持し、そして真空チャンバー内の酸化性雰囲気(NO_2)の分圧を 5×10^{-3}

Paに調整した。ついで、基板表面の反射高速電子線回折像を観察し、基板表面の結晶性、平滑性が十分であることを確認するとともに、回折点の強度をモニターした。以下、製膜過程ではこのモニターを続け、1層ずつ積層できていることを確認した。

【0130】レーザーには波長193nmのArFエキシマレーザーを用いた。レーザーパルスエネルギー密度は、カロリーメータによって測定したところ約300 mJ/cm²であった。まず、ターゲット2に2Hzでレーザーを照射し、RHEEDの回折点強度が確実に1回振動するのに要する時間を測定した。62秒であった。つぎに、ターゲットホルダーを回転させ、ターゲット1に2Hzでレーザーを照射し、同様にRHEEDの回折点強度が確実に1回振動するのに要する時間を測定した。70秒であった。再びターゲットホルダーを回転させ、ターゲット3に2Hzでレーザーを65秒照射し、RHEEDの回折点強度が1回振動することを確認した。さらにつづけて、ターゲットホルダーを回転させ、ターゲット1に2Hzでレーザーを照射し、再度RHEEDの回折点強度が1回振動するのに要する時間を測定した。68秒であった。このようにして、各原子層の厚みを形成するために必要な時間を決定した。

【0131】ついで、表18で示す条件の各ステップ1～4をこの順序で行なう操作パターンa、を4回反復した。

【0132】

【表18】

ステップ	レーザー照射のターゲット	レーザー周波数	照射時間
1	3	2 Hz	65秒
2	インターバル	—	30秒
3	1	2 Hz	69秒
4	インターバル	—	30秒

なお、この操作パターンa、のみからなる膜を別に製膜し、ICP分析によりその組成を調べた。ほぼ、CaCuO₂の組成であった。したがって、この製膜操作によ 50

り4層の超電導層が積層されることが推察できた。

【0133】つぎに、表19に示す条件の各ステップ5～9をこの順序で行なう操作パターンb、を1回行な

た。

【0134】

【表19】

ステップ	レーザー照射の ターゲット	レーザー周波数	照射時間
5	2	2 Hz	48秒
6	3	2 Hz	20秒
7	インターバル	—	30秒
8	5	2 Hz	45秒
9	インターバル	—	30秒

この製膜操作により1層のブロッキング層が得られた。その組成は、 $\text{Pb}(\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{O}_2$ となっていることが推察できた。

【0135】つぎに、操作パターン a_1 を再び4回反復して製膜したのち、操作パターン b_{10} を1回行なったのち操作パターン a_1 を4回反復する単位操作をさらに30回行なって製膜操作を続けた。操作終了後、真空チャンパー内の NO_2 分圧を 1×10^{-2} Paにして300℃まで徐冷し、そのまま300℃で30分間保持し、その後、室温まで徐冷した。

【0136】得られた膜の厚みは約50 nmであった。この膜の帯磁率測定をSQUIDにより行ったところ、101 Kから、超電導になったことに対応する反磁性シグナルが現れ始め、 T_c は101 Kであることが確認できた。

実施例10

CuO 粉末をペレット状に成形し、この成形体を空気中にて700℃の温度で5時間焼成したのち徐冷してターゲット1とした。一方、 Sr と Ca の金属の各ペレットをそれぞれ準備し、 Sr をターゲット2、 Ca をターゲット3とした。

【0137】一方、 PbO 、 CuO の各粉末を、 $\text{Pb}:\text{Cu}$ がモル比で12:0.2となるように秤量し、それをめのう乳鉢で混合したのち Al_2O_3 容器に入れ、窒素中にて500℃の温度で5時間焼成した。その後、焼成体を再びめのう乳鉢で粉碎、混合したのちさらにペレットを成形し、その成形体を窒素中にて600℃の温度で10時間焼成し、徐冷してターゲット5とした。

【0138】つぎに、これらのターゲットを真空チャンパーの回転式ホルダーに別々にセットするとともに、これらのターゲットに対向し、かつ、それぞれのターゲットから75 mm離れた位置に、表面が(100)面である

SrTiO_3 基板を置き、真空チャンパー内の酸化性雰囲気(NO_2)の分圧を 1×10^{-4} Paに調整し、基板を550℃に加熱し、約30分間保持した。その後、基板を470℃まで冷却してその温度に保持し、そして真空チャンパー内の酸化性雰囲気(NO_2)の分圧を 5×10^{-4} Paに調整した。ついで、基板表面の反射高速電子線回折像を観察し、基板表面の結晶性、平滑性が十分であることを確認するとともに、回折点の強度をモニターした。以下、製膜過程ではこのモニターを続け、1層ずつ積層できていることを確認した。

【0139】レーザーには波長193 nmのArFエキシマレーザーを用いた。レーザーパルスのエネルギー密度は、カロリメータによって測定したところ約300 mJ/cm²であった。まず、ターゲット2に2 Hzでレーザーを照射し、RHEEDの回折点強度が確実に1回振動するのに要する時間を測定した。65秒であった。つぎに、ターゲットホルダーを回転させ、ターゲット1に2 Hzでレーザーを照射し、同様にRHEEDの回折点強度が確実に1回振動するのに要する時間を測定した。75秒であった。再びターゲットホルダーを回転させ、ターゲット3に2 Hzでレーザーを照射し、RHEEDの回折点強度が1回振動するのに要する時間を測定した。72秒であった。さらにつづけて、ターゲットホルダーを回転させ、ターゲット1に2 Hzでレーザーを照射し、再度RHEEDの回折点強度が1回振動するのに要する時間を測定した。71秒であった。このようにして、各原子層の厚みを形成するために必要な時間を決定した。

【0140】ついで、表20に示す条件の各ステップ1～4を順次行なう操作パターン a_{10} を3回反復した。

【0141】

【表20】

ステップ	レーザー照射のターゲット	レーザー周波数	照射時間
1	3	2 Hz	65秒
2	インターバル	—	30秒
3	1	2 Hz	73秒
4	インターバル	—	30秒

なお、この操作パターン a_{10} のみからなる膜を別に製膜し、ICP分析によりその組成を調べた。ほぼ、 CaO 、 CuO の組成であった。したがって、この製膜操作により3層の超電導層が積層されることが推察できた。

【0142】つぎに、表21に示す条件の各ステップ5～8をこの順序で行なう操作パターン b_{11} を1回行なった。

【0143】

【表21】

ステップ	レーザー照射のターゲット	レーザー周波数	照射時間
5	2	2 Hz	62秒
6	インターバル	—	30秒
7	5	5 Hz	45秒
8	インターバル	—	30秒

この製膜操作により1層のブロッキング層が得られた。その組成は、 $(\text{Pb}_{0.9}\text{Cu}_{0.1})\text{SrO}_2$ となっていることが推察できた。

【0144】つぎに、操作パターン a_{10} を再び4回反復して製膜したのち、操作パターン b_{11} を1回行なったのち操作パターン a_{10} を4回反復する単位操作をさらに25回行なって製膜操作を続けた。RHEED回折点強度は積層数の増加に伴って弱くなっていくが、超電導層、ブロッキング層のそれぞれに対応するRHEED振動パターンは最後まで確認できた。

【0145】得られた膜の厚みは約36nmであった。この膜の帯磁率測定をSQUIDにより行ったところ、112Kから、超電導になったことに対応する反磁性シグナルが現れ始め、 T_c は112Kであることが確認できた。

実施例11

CuO 粉末をペレット状に成形し、この成形体を空気中にて700℃の温度で5時間焼成したのち徐冷してターゲット1とした。一方、SrとCaとBaの金属のペレットをそれぞれ準備し、Srをターゲット2、Caをターゲット3、Baをターゲット4とした。

【0146】つぎに、これらのターゲットを真空チャンバーの回転式ホルダーに別々にセットするとともに、これらのターゲットに対向し、かつ、それぞれのターゲットから75mm離れた位置に、表面が(100)面である SrTiO_3 基板を置き、真空チャンバー内の酸化性雰囲気(NO_2)の分圧を 1×10^{-4} Paに調整し、基板を6

00℃に加熱し、約30分間保持した。その後、基板を480℃まで冷却してその温度に保持し、そして真空チャンバー内の酸化性雰囲気(NO_2)の分圧を 5×10^{-3} Paに調整した。ついで、基板表面の反射高速電子線回折像を観察し、基板表面の結晶性、平滑性が十分であることを確認するとともに、回折点の強度をモニターした。以下、製膜過程ではこのモニターを続け、1層ずつ積層できていることを確認した。

【0147】レーザーには波長193nmのArFエキシマレーザーを用いた。レーザーパルスのエネルギー密度は、カロリーメータによって測定したところ約200mJ/cm²であった。まず、ターゲット2に3Hzでレーザーを照射し、RHEEDの回折点強度が確実に1回振動するのに要する時間を測定した。54秒であった。つぎに、ターゲットホルダーを回転させ、ターゲット1に3Hzでレーザーを照射し、同様にRHEEDの回折点強度が確実に1回振動するのに要する時間を測定した。64秒であった。再びターゲットホルダーを回転させ、ターゲット3に3Hzでレーザーを照射し、RHEEDの回折点強度が1回振動するのに要する時間を測定した。56秒であった。さらにつづけて、ターゲットホルダーを回転させ、ターゲット1に3Hzでレーザーを照射し、再度RHEEDの回折点強度が1回振動するのに要する時間を測定した。60秒であった。このようにして、各原子層の厚みを形成するために必要な時間を決定した。この後、10分間のインターバルをとったついで、表22に示す条件の各ステップ1～4をこの順序で

行なう操作パターン a_{11} を 4 回反復した。

【表 2 2】

【0 1 4 8】

ステップ	レーザー照射の ターゲット	レーザー周波数	照射時間
1	3	3 Hz	5 5 秒
2	インターバル	—	3 0 秒
3	1	3 Hz	6 2 秒
4	インターバル	—	3 0 秒

なお、この操作パターン a_{11} のみからなる膜を別に製膜し、ICP 分析によりその組成を調べた。ほぼ、 CaCuO_2 の組成であった。したがって、この製膜操作により 4 層の超電導層が積層されることが推察できた。

【0 1 4 9】 つぎに、表 2 3 に示す条件の各ステップ 5

～9 をこの順序で行なう操作パターン a_{12} を 1 回行なつた。

【0 1 5 0】

【表 2 3】

ステップ	レーザー照射の ターゲット	レーザー周波数	照射時間
5	2	2 Hz	5 0 秒
6	4	2 Hz	5 秒
7	インターバル	—	3 0 秒
8	1	2 Hz	6 2 秒
9	インターバル	—	3 0 秒

この製膜操作により 1 層のブロッキング層が得られた。その組成は、 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1})\text{CuO}_2$ となっていることが推察できた。

【0 1 5 1】 つぎに、操作パターン a_{11} および操作パターン b_{12} をランダムに行ない、合計で 1 2 0 回の製膜操作を続けた。製膜操作終了後、真空チャンパー内の NO : 分圧を 1×10^{-4} Pa にして温度を 350°C まで徐冷し、さらにこの温度で 1 時間保持したのち室温まで徐冷した。得られた膜の厚みは約 40 nm であった。この膜の帯磁率測定を SQUID により行ったところ、 75 K から、超電導になったことに対応する反磁性シグナルが非常に微弱ではあるが現れ始め、温度を下げていくに伴って次第に反磁性シグナルが大きくなり、 T_c は 75 K であることが確認できた。

【0 1 5 2】 実施例 1 2

CuO 粉末をペレット状に成形し、この成形体を空気中にて 700°C の温度で 5 時間焼成したのち徐冷してターゲット 1 とした。一方、 Sr と Ca と Ba の金属の各ペレットをそれぞれ準備し、 Sr をターゲット 2、 Ca をターゲット 3、 Ba をターゲット 4 とした。

【0 1 5 3】 つぎに、これらのターゲットを真空チャンパーの回転式ホルダーに別々にセットするとともに、これらのターゲットに対向し、かつ、それぞれのターゲットから 75 mm 離れた位置に、表面が (100) 面である

SrTiO_3 基板を置き、真空チャンパー内の酸化性雰囲気 (NO_2) の分圧を 1×10^{-4} Pa に調整し、基板を 550°C に加熱し、約 3 0 分間保持した。その後、基板を 485°C まで冷却してその温度に保持し、そして真空チャンパー内の酸化性雰囲気 (NO_2) の分圧を 5×10^{-4} Pa に調整した。ついで、基板表面の反射高速電子線回折像を観察し、基板表面の結晶性、平滑性が十分であることを確認するとともに、回折点の強度をモニターした。以下、製膜過程ではこのモニターを続け、1 層ずつ積層できていることを確認した。

【0 1 5 4】 レーザーには波長 193 nm の ArF エキシマレーザーを用いた。レーザーパルスのエネルギー密度は、カロリメータによって測定したところ約 300 mJ/cm^2 であった。まず、ターゲット 2 に 2 Hz でレーザーを照射し、RHEED の回折点強度が確実に 1 回振動するのに要する時間を測定した。6 2 秒であった。つぎに、ターゲットホルダーを回転させ、ターゲット 1 に 2 Hz でレーザーを照射し、同様に RHEED の回折点強度が確実に 1 回振動するのに要する時間を測定した。7 0 秒であった。再びターゲットホルダーを回転させ、ターゲット 2 に 2 Hz でレーザーを 5 2 秒照射し、さらにターゲットホルダーを回転させターゲット 3 に 2 Hz でレーザーを照射し、ターゲット 2 とターゲット 3 へのレーザーの照射により RHEED の回折点強度が 1

回振動するのに要する時間を測定した。66秒であった。さらにつづけて、ターゲットホルダーを回転させ、ターゲット1に2Hzでレーザーを照射し、再度RHEEDの回折点強度が1回振動するのに要する時間を測定した。71秒であった。このようにして、各原子層の厚

みを形成するために必要な時間を決定した。

【0155】ついで、表24に示す条件の各ステップ1～5を順次行なう操作パターン a_{12} を4回反復した。

【0156】

【表24】

ステップ	レーザー照射の ターゲット	レーザー周波数	照射時間
1	2	2Hz	47秒
2	3	2Hz	13秒
3	インターバル	—	30秒
4	1	2Hz	70秒
5	インターバル	—	30秒

なお、この操作パターン a_{12} のみからなる膜を別に製膜し、ICP分析によりその組成を調べた。ほぼ $(\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})_{0.9}\text{CuO}_2$ の組成であった。したがって、この製膜操作により4層の超電導層が積層されることが推察できた。

【0157】つぎに、表25に示す条件の各ステップ6～10をこの順序で行なう操作パターン b_{12} を2回行なった。

【0158】

20 【表25】

ステップ	レーザー照射の ターゲット	レーザー周波数	照射時間
6	2	2Hz	54秒
7	4	2Hz	6秒
8	インターバル	—	30秒
9	1	2Hz	68秒
10	インターバル	—	30秒

この製膜操作により、2層積層したブロッキング層が得られた。その組成は、 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1})\text{CuO}_2$ となっていることが推察できた。

【0159】つぎに、操作パターン a_{12} を再び4回反復して成膜したのち、操作パターン b_{12} を1回行なったのち操作パターン a_{12} を4回反復する単位操作をさらに15回行なって製膜操作を続けた。RHEED回折点強度は積層数の増加に伴って弱くなっていくが、超電導層、ブロッキング層のそれぞれに対応するRHEED振動パターンは最後まで確認できた。

【0160】得られた膜の厚みは約28nmであった。この膜の帯磁率測定をSQUIDにより行なったところ、68Kから、超電導になったことに対応する反磁性シグナルが現れ始め、 T_c は68Kであることが確認できた。

実施例13

CuO 粉末をペレット状に成形し、この成形体を空気中にて700℃の温度で5時間焼成したのち徐冷してターゲット1とした。一方、SrとCaの金属の各ペレット

ット3とした。

【0161】 Bi_2O_3 、 CuO の各粉末を、 $\text{Bi}:\text{Cu}$ が、モル比で、6:0.5となるように秤量し、それをめう乳鉢で混合したのち大気中にて600℃の温度で5時間仮焼し、それを再びめう乳鉢で粉碎、混合したのちさらにペレットを成形し、その成形体を大気中にて700℃の温度で10時間焼成し、徐冷してターゲット5'とした。

40 【0162】つぎに、これらのターゲットを真空チャンバーの回転式ホルダーに別々にセットするとともに、これらのターゲットに対向し、かつ、それぞれのターゲットから75mm離れた位置に、表面が(100)面である SrTiO_3 基板を置き、真空チャンバー内の酸化性雰囲気(NO_2)の分圧を $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$ に調整し、基板を600℃に加熱し約30分間保持した。その後、基板を520℃まで冷却してその温度に保持し、そして真空チャンバー内の酸化性雰囲気(NO_2)の分圧を $5 \times 10^{-3}\text{Pa}$ に調整した。ついで、各ターゲットに、波長193nmでパルスエネルギー密度が約300mJ/cm²のArFエキシマレーザーを照射し、基板上に堆積される物質の厚み

をRHEEDで測定しながら、以下のような手順で製膜操作を行った。

【0163】まず、ターゲット2に2Hzでレーザーを照射し、RHEEDの回折点強度が確実に1回振動するのに要する時間を測定した。65秒であった。つぎに、ターゲットホルダーを回転させ、ターゲット1に2Hzでレーザーを照射し、同様にRHEEDの回折点強度が確実に1回振動するのに要する時間を測定した。60秒であった。再びターゲットホルダーを回転させ、ターゲット2に2Hzでレーザーを45秒照射し、さらにターゲットホルダーを回転させターゲット3に2Hzでレーザーを照射し、ターゲット2とターゲット3へのレーザ

ーの照射によりRHEEDの回折点強度が1回振動するのに要する時間を測定した。60秒であった。さらにつづけて、ターゲットホルダーを回転させ、ターゲット1に2Hzでレーザーを照射し、再度RHEEDの回折点強度が1回振動するのに要する時間を測定した。64秒であった。このようにして、各原子層の厚みを形成するために必要な時間を決定した。

【0164】ついで、表26に示す条件の各ステップ1～5をこの順序で行なう操作パターン a_{13} を3回反復した。

【0165】

【表26】

ステップ	レーザー照射のターゲット	レーザー周波数	照射時間
1	2	2Hz	43秒
2	3	2Hz	13秒
3	インターバル	—	30秒
4	1	2Hz	64秒
5	インターバル	—	30秒

なお、この操作パターン a_{13} のみからなる膜を別に製膜し、ICP分析によりその組成を調べた。ほぼ($\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}$) $_{0.99}\text{CuO}_2$ の組成であった。したがって、操作パターン a_{13} を3回繰返すことにより、この組成の薄膜が3単位格子数形成されていると推定すること

ができる。これが繰返し単位になる。つぎに、この上に、表27に示す条件の各ステップ6～9をこの順序で行なう操作パターン b_{14} を1回行なった。

【0166】

【表27】

ステップ	レーザー照射のターゲット	レーザー周波数	照射時間
6	2	2Hz	60秒
7	インターバル	—	30秒
8	5'	5Hz	42秒
9	インターバル	—	30秒

この製膜操作で、組成： $(\text{Bi}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{SrO}_2$ である酸化物の層が1単位格子数形成されていると推定することができる。

【0167】ついで、操作パターン a_{13} を再び4回反復して製膜したのち、操作パターン b_{14} を1回行なったのち操作パターン a_{13} を4回反復する単位操作をさらに20回行なって製膜操作を続けた。RHEED回折点強度は積層数の増加に伴って弱くなっていくが、前記した超電導層とブロッキング層のそれぞれに対応するRHEED振動パターンは最後まで確認できた。

【0168】得られた膜の厚みは約37nmであった。この膜の帯磁率測定をSQUIDにより行ったところ、115Kから、超電導になったことに対応する反磁性シグナルが現れ始め、 T_c は115Kであることが確認で

きた。また、この膜の断面を高分解能透過型電子顕微鏡で観察したところ、結晶構造は、図2で示したように、各元素は規則正しく積み上げられていることが確認された。

【0169】実施例14

実施例13と同様にしてCuOのターゲット1、Srのターゲット2、Caのターゲット3を得た。一方、 $\text{Bi}_{0.5}\text{O}_2$ 粉末をペレット状に形成し、空気中にて600℃で10時間焼成したのち除冷してターゲット5'を得た。つぎに、ターゲット1、2、3、5'を真空チャンバーの回転ホルダーに別々にセットするとともに、これらターゲットに対向し、かつ、それぞれのターゲットから75mm離れた位置に、表面が(100)面であるSrTiO₃基板を置き、チャンバー内の酸化性雰囲気(N

O₂)の分圧 5×10^{-4} Pa、基板温度 515°C で製膜操作を行った。

【0170】すなわち、まず、表28に示す条件の各ステップ1～4をこの順序で行う操作パターンa₁₄を4回

反復した。

【0171】

【表28】

ステップ	レーザー照射のターゲット	レーザー周波数	照射時間
1	2	2 Hz	64秒
2	インターバル	—	30秒
3	1	2 Hz	69秒
4	インターバル	—	30秒

なお、この操作パターンa₁₄のみからなる膜を別に製膜し、ICP分析によりその組成を調べた。ほぼSrCuO₂の組成であった。したがって、操作パターンa₁₄を4回繰り返すことにより、この組成の薄膜が4単位格子数形成されていると推定することができる。これが繰返し単位になる。

【0172】つぎに、この上に、表29に示す条件の各ステップ5～10をこの順序で行なう操作パターンb₁₀を1回行なった。

【0173】

【表29】

ステップ	レーザー照射のターゲット	レーザー周波数	照射時間
5	2	2 Hz	48秒
6	3	2 Hz	20秒
7	インターバル	—	30秒
8	1	2 Hz	12秒
9	5'	5 Hz	28秒
10	インターバル	—	30秒

なお、この操作パターンb₁₀のみからなる膜を別に製膜し、ICP分析によりその組成を調べた。ほぼ、(Bi_{0.7}Cu_{0.3})(Sr_{0.7}Ca_{0.3})O₂の組成であった。したがって、操作パターンb₁₀を1回行うことにより、上記組成の酸化物の層が1単位格子数形成されていると推定することができる。

【0174】ついで、操作パターンa₁₄を再び4回反復して製膜したのち、操作パターンb₁₀を1回行なったのち操作パターンa₁₄を4回反復する単位操作をさらに20回行なって製膜操作を続けた。RHEED回折点強度は積層数の増加に伴って弱くなっていくが、前記した超電導層とブロッキング層のそれぞれに対応するRHEED振動パターンは最後まで確認できた。

【0175】得られた膜の厚みは約35 nmであった。この膜の帯磁率測定をSQUIDにより行ったところ、108 Kから、超電導になったことに対応する反磁性シグナルが現れ始め、T_cは108 Kであることが確認できた。

実施例 15

実施例13と同様なターゲット1、ターゲット2、ターゲット3を用意した。一方、Bi₂O₃、PbO、CuOの各粉末を、Bi:Pb:Cuが、モル比で、6.0:0.6:0.5となるように秤量し、これらをめのう乳鉢で混合したのちAl₂O₃容量の中に入れ、大気中において600℃の温度で5時間焼成した。その後、焼成体を再びめのう鉢で粉碎混合したのちペレットを成形し、その成形体を大気中にて700℃の温度で10時間焼成し、徐冷してターゲット5'とした。

【0176】チャンバー内の酸化性雰囲気(NO₂)の分圧を 1×10^{-3} Paに調整し、SrTiO₃基板の温度を530℃に加熱したことと、レーザーのパルスエネルギー密度を約100 mJ/cm²にしたことを除いては、実施例13と同じようにして製膜操作を行った。すなわち、まず、表30に示す条件の各ステップ1～4をこの順序で行う操作パターンa₁₄を3回反復した。

【0177】

【表30】

ステップ	レーザー照射の ターゲット	レーザー周波数	照射時間
1	3	6 Hz	5 5 秒
2	インターバル	—	3 0 秒
3	1	6 Hz	6 0 秒
4	インターバル	—	3 0 秒

なお、この操作パターン a_{10} のみからなる膜を別に製膜し、ICP分析によりその組成を調べた。ほぼCaCuO₂の組成であった。したがって、操作パターン a_{10} を3回繰り返すことにより、この組成の薄膜が3単位格子数形成されていると推定することができる。これが繰返し単位になる。

【0178】つぎに、この上に、表31に示す条件の各ステップ5～8をこの順序で行なう操作パターン b_{10} を1回行なった。

【0179】

【表31】

ステップ	レーザー照射の ターゲット	レーザー周波数	照射時間
5	2	6 Hz	4 9 秒
6	インターバル	—	3 0 秒
7	5'	8 Hz	4 4 秒
8	インターバル	—	3 0 秒

なお、この操作パターン b_{10} のみからなる膜を別に製膜し、ICP分析によりその組成を調べた。ほぼ、組成：(Bi_{0.4}Pb_{0.2}Cu_{0.8})SrO₂の組成であった。したがって、操作パターン b_{10} を1回行うことにより、上記組成の酸化物の層が1単位格子数形成されていると推定することができる。

【0180】ついで、操作パターン a_{10} を再び4回反復して製膜したのち、操作パターン b_{10} を1回行なったのち操作パターン a_{10} を4回反復する単位操作をさらに20回行なって製膜操作を続けた。RHEED回折点強度は積層数の増加に伴って弱くなっていくが、前記した超電導層とブロッキング層のそれぞれに対応するRHEED振動パターンは最後まで確認できた。

【0181】得られた膜の厚みは約30nmであった。この膜の帯磁率測定をSQUIDにより行ったところ、68Kから、超電導になったことに対応する反磁性シグナルが現れ始め、T_cは68Kであることが確認でき

た。

【0182】

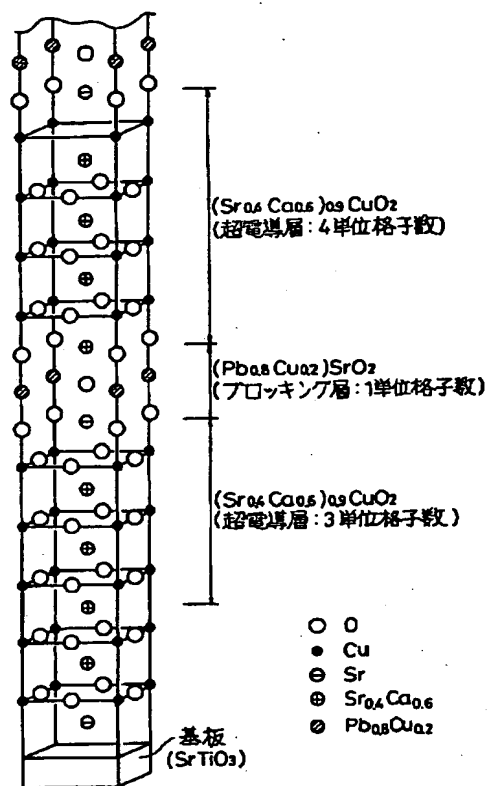
【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明の超電導体は、その結晶構造において、超電導層からなる繰返し単位の間にキャリア供給層であるブロッキング層が介在しているもので、原子単位の制御が可能で、レーザーアブレーション法などによる、いわゆる積み上げ法によって製造されるものであり、実施例にも示したように、キャリア濃度を適正化することができてT_cの高い超電導体である。また、製造に際しては、いわゆる積み上げ法が採用されるので、目的とする構造の超電導体設計基準に基づいて容易に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

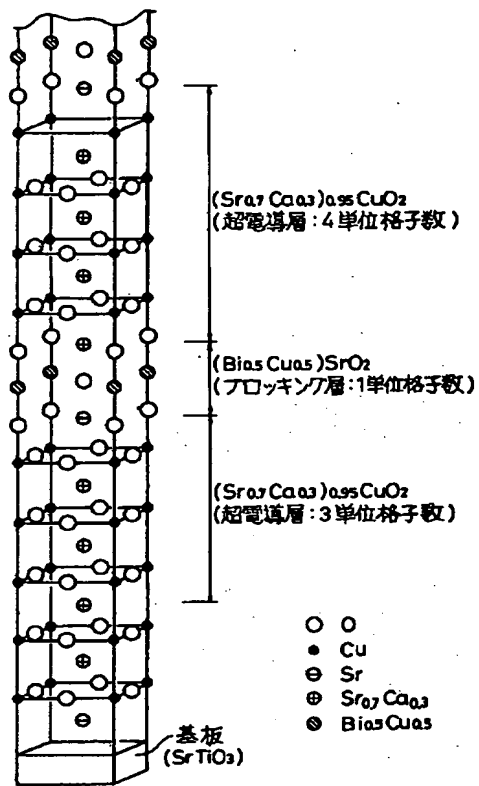
【図1】本発明の超電導体例の結晶構造を示す概略図である。

【図2】本発明の超電導体の別の例の結晶構造を示す概略図である。

【図 1】



【図 2】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.